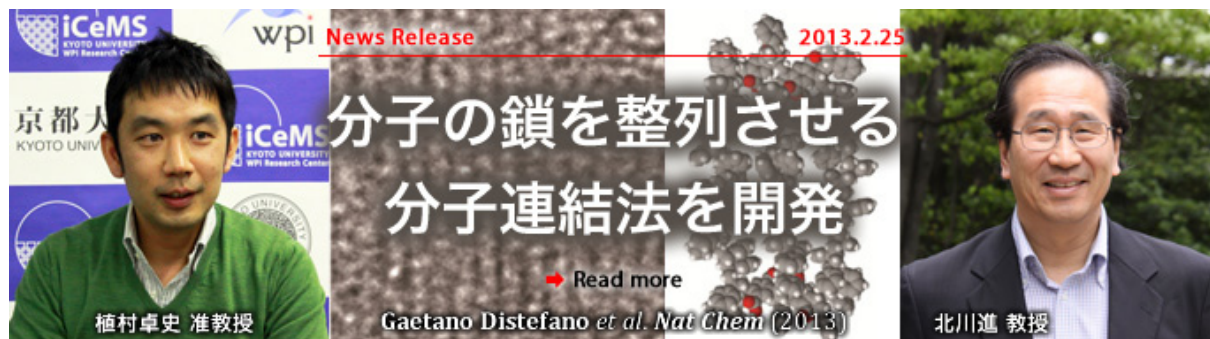


2013 年 2 月 25 日

News Release

京都大学 物質－細胞統合システム拠点



—金属素材に代わるプラスチックの生産効率化に期待—

国立大学法人京都大学（総長：松本紘）は、伊ミラノ・ビコッカ大学（学長：マルチェロ・フォンタネージ）と協力し、多孔性物質※1 のナノ空間を反応場とすることで、プラスチック分子の一本一本を同じ方向に高精度で整列させる新しい分子連結法の開発に成功しました。

植村卓史 京都大学大学院工学研究科 准教授、北川進 同大学 物質－細胞統合システム拠点（iCeMS＝アイセムス）拠点長・教授らの研究グループは、高分子※2 の鎖同士を結びつける架橋部位を導入した多孔性金属錯体（PCP もしくは MOF、以下 PCP という）を用い、その規則的な一次元細孔内で高分子の合成を行うことで、鎖の配向が一方向に制御された高分子材料を開発しました。この研究では、高分子の鎖同士が精密に架橋されているために、熱や溶媒に対しても鎖の整列状態が安定に保たれ、従来法で出来るプラスチックに比べて高密度で高強度な材料となることがわかりました。本成果を応用することで、金属に代わるプラスチックとして自動車、電気・電子、機械など多分野で需要が高まっているエンジニアリング・プラスチック（エンプラ）※3 を簡便かつ効率的に生産できる新手法になることが期待されます。

本研究成果は、ロンドン時間 2 月 24 日（日本時間 25 日）に英科学誌「*Nature Chemistry*（ネイチャー・ケミストリー）」オンライン速報版で公開されました。

1. 背景

分子が鎖状にいくつも連なった高分子からなるプラスチックは、自動車などの部品、医療器具、繊維、樹脂材料などに用いられ、我々の生活になくてはならない材料です。しかし、我々が使用しているプラスチック中の高分子鎖は、通常、糸がぐしゃぐしゃに絡まり合ったようにして存在しており、潜在的に有している特性を生かし切れていないのが現状です。もし、高分子鎖の絡み合いをほどいて、精密に整列させることができれば、力学物性、光学特性、異方性において優れた材料を産み出すことが可能になるはずです。これまでに電界処理、延伸、摩擦、液晶基導入などにより、高分子鎖の配向を制御し、強くて耐久性のある繊維や機能性光学フィルム、エンプラ材料といった材料の開発が行わ

れてきました。しかし、このような従来法でできる高分子の配向構造においては、完全に鎖を整列させることは困難で、熱や溶媒処理に対して弱いものも多く、色々な高分子材料に適用できる方法ではありませんでした。

2. 研究内容と成果

本研究グループは今回、PCP の一次元ナノ細孔内で高分子の合成と架橋を同時に行い、反応後に PCP を除去することで、一本一本の高分子鎖が同じ方向に整列した新しいプラスチック材料を開発することに成功しました。この手法により、元来、整列しないものであったビニル高分子を分子レベルで整列させることができ、低性能な汎用プラスチック※4 を簡便かつ合理的にスーパーエンブラ※3 材料へと高性能化できる可能性を示しました。

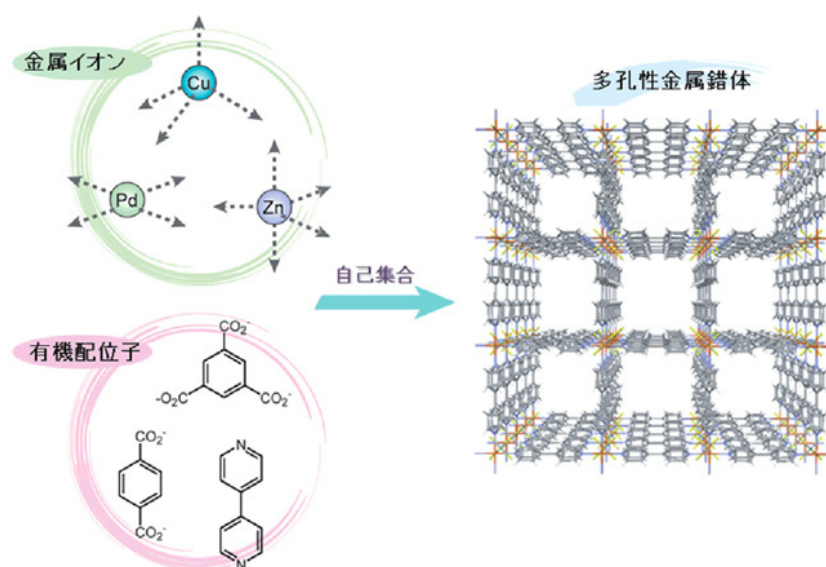


図 1. 多孔性金属錯体 (PCP)

本研究では、金属イオンとそれをつなぐ有機物からなり、規則的なナノサイズの空間を有する PCP に着目しました (図 1)。本研究グループでは以前から、PCP のナノ細孔を反応場とすることで、得られる高分子の構造の制御に取り組んでおり、有用なプラスチック材料の開発に成功しています。今回の研究では骨格の一部に高分子鎖同士をつなぎ合わせることができるジビニル基を導入した PCP を用いました。PCP の有する一次元細孔内に高分子の原料となるモノマーのスチレンを導入後、その連結化と架橋を同時に行い、得られた複合体から PCP のみを除去することで、高分子を抽出しました (ホストゲスト架橋重合法: 図 2)。ミラノ・ビコッカ大学のピエロ・ソツツァーニ教授らの研究グループと協力することで、得られた高分子は鎖同士が架橋したポリスチレンであることを確認しました。このポリスチレンの粉末 X 線回折測定を行ったところ、一般的な合成法 (溶液中やバルク状態での合成) では鎖がぐしゃぐしゃに絡まっているために見られない回折ピークが確認されました。これは PCP の一次元空間を反応場とすることで、高分子鎖の配向が制御され、整列状態にあることを示唆しています。そこで、京都大学 iCeMS の磯田正二客員教授・辻本将彦研究員と協力して透過型電子顕微鏡観

察を行うと、驚くべきことに、ポリスチレンの鎖が分子レベルで一次的に整列している像が確認されました（図3）。

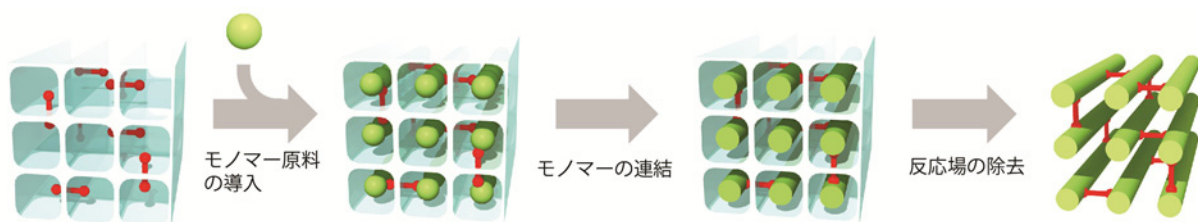


図2. ホストゲスト架橋重合法のイメージ図

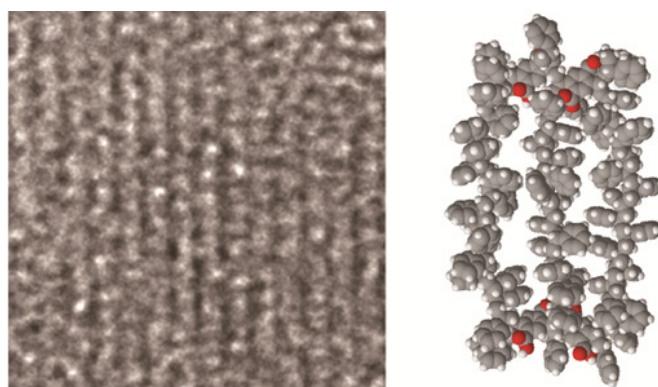


図3. 分子レベルで整列したポリスチレンの電子顕微鏡写真

このような整列状態は高分子鎖同士が架橋されているためにとっても安定しており、ポリスチレンをよく溶かす有機溶媒にも溶けず、通常なら約110℃の熱でドロドロになるのに対し、約200℃で処理しても、その整列構造を乱すことはありませんでした。また、ここで得られたポリスチレンの比重測定を行うと、通常1.04g/cm³の密度であるのに比べて、1.13g/cm³と遙かに高く（参考例：スーパーの透明なポリ袋は0.91～0.94g/cm³であるのに対し、白いレジ袋は0.94～0.97g/cm³であるとされる）、ぎゅうぎゅうにポリスチレンの鎖が整列していることが分かりました。つまり、ポリスチレンなどの単なる汎用プラスチック材料がこの手法により、耐溶剤・耐熱性を備えた高強度スーパーエンブラとして生まれ変わる可能性があることが示されました。

ホストゲスト架橋重合法の特筆すべき点として、他の様々なビニル高分子にも使えるという汎用性の高さも挙げられます。実際、原料モノマーをスチレンからメタクリル酸メチルに代えて実験を行っても、上述のポリスチレンと同様の整列状態を示すポリメタクリル酸メチルが合成できました。ビニル高分子は高分子材料において最も中心的な存在として利用されていますが、一般的には結晶性や配向性を示しません。本手法では、そのようなビニル高分子を簡便かつ効率的に分子レベルで整列させることに成功したことから、学術的意義だけでなく産業的価値も非常に大きな成果であると言えます。

3. 今後の期待

自動車産業やエレクトロニクス産業をはじめ多くの産業の発展とともにエンブラの需要が高まって

きています。2011年の世界市場規模は数量ベースで約950万トン、金額ベースで約5兆6千億円でした。現在のエンブラ市場は日欧米先進国が需要の中心ですが、長期的には中国、東南アジア、インド、ブラジルなどの新興国向けにエンブラの需要が増加し、2017年の市場規模は約7兆3千億円まで拡大するものと予測されています（EnplaNet.com調べ）。本研究で開発したホストゲスト架橋重合法を利用すれば、汎用プラスチックをエンブラやスーパーエンブラへと簡単に“レベルアップ”できる可能性があることから、従来の高機能プラスチックに代わる幅広い分野での利用が期待されます。

4. 用語解説

- ※1 **多孔性物質**：多数の微細な孔をもつ物質。吸着剤や触媒などに利用される。ガスや水などの選択性分離と反応などに広く用いられている。
- ※2 **高分子**：分子量が非常に大きい分子（通常1万以上）。合成高分子にはプラスチックやナイロンなど、天然（生体）高分子にはタンパク質や脂質などが含まれる。高分子に関する研究で日本人が近年ノーベル賞を受賞した例としては「導電性高分子の発見とその開発（白川英樹：2000年）」「生体高分子の同定および構造解析のための手法の開発（田中耕一：2002年）」が知られる。
- ※3 **エンジニアリング・プラスチック（エンブラ）**：機械的強度に優れ、耐熱性の高いプラスチックの一群（100℃以上の耐熱性、49 MPa以上の引っ張り強度、2.5 GPa以上の曲げ弾性率を持つプラスチック）。使用温度や強度の観点から、金属部品と従来型のプラスチックの中間的/補完的な位置にあり、多彩なエンブラが開発され用途に応じて使い分けられている。耐摩耗性に優れ、軽量で錆びず、成型加工性も高いことからその多くは、製品内部の歯車や軸受けといった機構部品に利用されている。耐熱温度が150℃以上で有機溶剤に対しても高い耐性を示すものを特にスーパーエンブラと称する。
- ※4 **汎用プラスチック**：安価で大量生産がされており、プラスチック生産量の約8割を占める。その分類はスチレン系、オレフィン系、ポリ塩化ビニルであり、ビニル高分子がほとんどである。エンブラ、スーパーエンブラなどに比べて、単純な構造で製造しやすいが、温度を上げると分子が動きやすく、耐熱温度や機械的強度は劣る。

5. 文献情報

Highly ordered alignment of a vinyl polymer by host-guest cross-polymerization

Gaetano Distefano,^a Hirohito Suzuki,^b Masahiko Tsujimoto,^c Seiji Isoda,^c Silvia Bracco,^a Angiolina Comotti,^a Piero Sozzani,^a Takashi Uemura,^{b,*} Susumu Kitagawab,^{c,*}

a. Department of Materials Science, University of Milano – Bicocca, Via R. Cozzi 53, 20125 Milan (Italy)

b. Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Kyoto University, Katsura, Nishikyoku, Kyoto 615-8510 (Japan)

c. Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS), Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 (Japan)

Nature Chemistry, DOI: NCHEM-12091220B

問い合わせ先

<研究内容について>

植村 卓史（ウエムラ タカシ）京都大学 大学院工学研究科 准教授

Tel: 075-383-2734 | E メール: uemura<at>sbchem.kyoto-u.ac.jp

北川 進（キタガワ ススム）京都大学 iCeMS 拠点長・教授、同大学院工学研究科教授

Tel: 075-753-9740 / 075-383-2733 | E メール: kitagawa<at>icems.kyoto-u.ac.jp

<報道担当>

京都大学 iCeMS 国際広報セクション（相山 朋加、飯島 由多加）

Tel: 075-753-9755 | pr<at>icems.kyoto-u.ac.jp