

割れてもなおるガラスの開発に世界で初めて成功
～画期的な自己修復機能により、加熱溶融不要のポリマーガラス再利用を実現～

1. 発表者：

相田 卓三（東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 教授
／理化学研究所 創発物性科学研究センター 副センター長）
柳沢 佑（東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 学術支援専門職員）
南 怡伶（東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 修士課程2年生）
大黒 耕（東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 助教）

2. 発表のポイント：

- ◆世界初の「自己修復ガラス」を開発した。
- ◆固く変形しにくい材料の破損部位を室温で圧着修復させるための特別な分子構造の存在を明らかにした。
- ◆ゴムやゲルなど柔らかい材料に限られていた「自己修復」という概念をガラスにまで広げたことで、持続性社会の実現へとつながることが期待される。

3. 発表概要：

窓ガラスは割れると廃棄され、新しいものに交換される。それは、損傷や破壊が不可逆的で、加熱溶融しないかぎり、再利用ができないからである。他の多くの構造材料も同じ運命をたどり、廃棄されていく。もし、破断したガラス（注1）が容易に修復できるようになれば、どうだろうか。「自己修復」は資源に限りがある地球上で持続可能な社会を構築していくための重要な概念である。

我々の体には、損傷部位を自発的になおす自己修復機能がある。10年ほど前から、ある種のゴムやゲルのような柔らかい材料が人の組織のように自己修復することが報告されるようになってきた。それらの自己修復材料が破断した場合、二つの破断面を互いに押し付けておくと破断面が融合し、そのまま再利用が可能になる。ゴムやゲルを形成している重要な成分は、小分子が一次元に長く繋がった高分子物質である。柔らかい組織を形成している高分子鎖は組織内部で活発に熱運動をしている。結果として、押し付けられた破断面の間で、高分子鎖が互いに相互貫入して絡み合い、非損傷部位と見分けがつかない組織を再生する。対照的に、ガラスのような固い材料を構成している高分子鎖は熱運動が著しく遅いため、破損前の組織を再構築できない。

東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻の相田卓三教授（理化学研究所 創発物性科学研究センター 副センター長兼任）と同所属の柳沢佑 学術支援専門職員らの研究グループは、世界初の自己修復ガラスを開発した。室温で破断面を押し付けておくと修復・再利用が可能になる初めてのガラス素材であり、持続可能な社会への貢献が期待される。

4. 発表内容：

大量生産・大量消費という20世紀のパラダイムから脱し、真に持続可能な社会を構築することは、現代を生きる人類の使命である。リサイクルという考え方は既に社会に根付いているが、リサイクルプロセスそのものは実は大量のエネルギーを消費する。生分解性プラスチックは生物学的プロセスにより分解されるため、これが普及するとエネルギー消費の問題を部分的に

回避できる。しかし生物学的な分解性が第一の理由で選ばれた化学構造が、優れた材料特性を同時に提供するという保証はどこにもない。事実、実用化が進められているバイオプラスチックには強度や耐久性の問題が依然として存在し、それが普及を阻んでいる。

身の回りの材料とは異なり、人類を含むあらゆる生命体は損傷部位を自発的になおす自己修復機能を持つ。我々の身体の中では DNA のように目では見えない大きさのもの（分子）から、細胞や組織に及ぶさまざまなスケールにおいて絶えず修復機能が働いている。すなわち、自己修復は生物が長期にわたって存続するためにあみだした究極の機能とも言える。21 世紀に入り、このような修復機能を持つ材料が報告されるようになってきた。特に直近の 10 年間に、破断しても温和な条件下で何度でも繰り返し修復するゲルやゴムなどの柔らかい材料が報告されている。この驚くべき性質は、もっぱら水素結合をはじめとした非共有結合的相互作用（注 2）を巧みに利用することで実現している。自己修復性を有する高分子材料が破断した場合、二つの破断面の間に高分子鎖が侵入し、互いに貫入し絡み合う結果、組織は元通りに再生する。ところが、ガラスなどの固い材料を構成する高分子鎖の運動は「凍結」と表現されるほど緩慢であるため、加熱・溶融しない限りそのような材料を修復させることはできない。

東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻の相田卓三教授（理化学研究所 創発物性科学研究センター 副センター長兼任）は同所属の柳沢佑大学院生らとともに世界初の自己修復ガラスを開発し、この常識を覆した。開発されたガラスはポリエーテルチオ尿素と呼ばれる高分子材料からなる。この高分子物質は生体分子の表面に強く接着する「分子糊」と名付けた高分子物質を合成するための中間体として設計されたが、その過程で、固く、さらさらした手触りの表面をしていながら、破断面を互いに押し付けているとそれらが融合する特別な性質を示すことに気がついた（図 1）。この材料の弾性率 (>1 GPa)（注 3）、力学強度 (32 MPa)（注 4）がともに著しく大きいことを考えると、この性質は驚くべきことである。温度・圧縮応力を精密に制御できる装置を用いて、この材料の修復能を評価したところ、室温における数時間の圧着で、機械的強度が破損前と同等の値にまで回復した。

この自己修復性ガラスに類似の構造を有する複数種の高分子物質を合成し、その力学強度や修復能を評価した。その結果（1）比較的短い高分子鎖を用いて局所的な運動性を保証する必要がある、（2）短い高分子鎖で高い力学強度を実現するためにそれらを水素結合で高密度に架橋する必要がある、（3）水素結合による高密度な架橋が結晶化を誘起してはならない、（4）水素結合の交換を容易にする構造が重要、という 4 つの条件が自己修復ガラスの設計に重要であることが明らかになった。

高分子材料は加熱溶融すれば融合する。しかし、加熱溶融操作は材料の変形を伴い、再利用の可能性を大きくさげる。また、危険を伴うため作業環境が限定され、破損部分を応急処置的に修復させるというわけにはいかない。しかし、ガラスの修復が室温でできるなら話は別である。ゴムやゲル状態の柔らかい高分子材料に加え、分子設計次第ではガラス状態にある固い高分子材料までもが自己修復できる。この非常識を世界ではじめて可能にした本研究の歴史的意義は極めて大きく、持続可能な社会への貢献が期待される。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Science」（オンライン版 1 2 月 1 4 日号）

論文タイトル：Mechanically robust, readily repairable polymers via tailored noncovalent cross-linking

著者：柳沢 佑、南 怡伶、大黒 耕、相田 卓三*

DOI 番号：10.1126/science. aam7588

6. 問い合わせ先：

東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻
教授 相田 卓三（あいだ たくぞう）

東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻
学術支援専門職員 柳沢 佑（やなぎさわ ゆう）

7. 用語解説：

注1) ガラス、ガラス状態

物質を構成する分子が空間的秩序を持たないまま固まった状態。窓ガラスなどの無機物質に限らず、例えばアクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート）などの有機（高分子）物質もガラスである。ガラス状態とは対照的に、分子が規則正しく配列した状態の固体を結晶と呼ぶ。

注2) 非共有結合的相互作用

周囲の環境に応じて結合・解離を可逆的に起こし、弱く、ペアの迅速な交換が可能な相互作用の総称。水素結合、双極子相互作用、ファンデルワールス力などはその一種。これに対して、原子同士を強く結びつけ分子骨格を構築する安定な結合を共有結合と呼ぶ。

注3) 弾性率

物質に加えられた応力と変形量の関係を示す比例定数。ゲルやゴムの典型的な弾性率は数 kPa から数 MPa であり、1 GPa はそれらの 1000~10 万倍の値。

注4) 力学強度

破壊に対して抵抗する能力を示す指標。室温で修復できる材料の典型的な引張強度は 1 MPa 以下であり、最高でも 4 MPa 程度。

8. 添付資料：

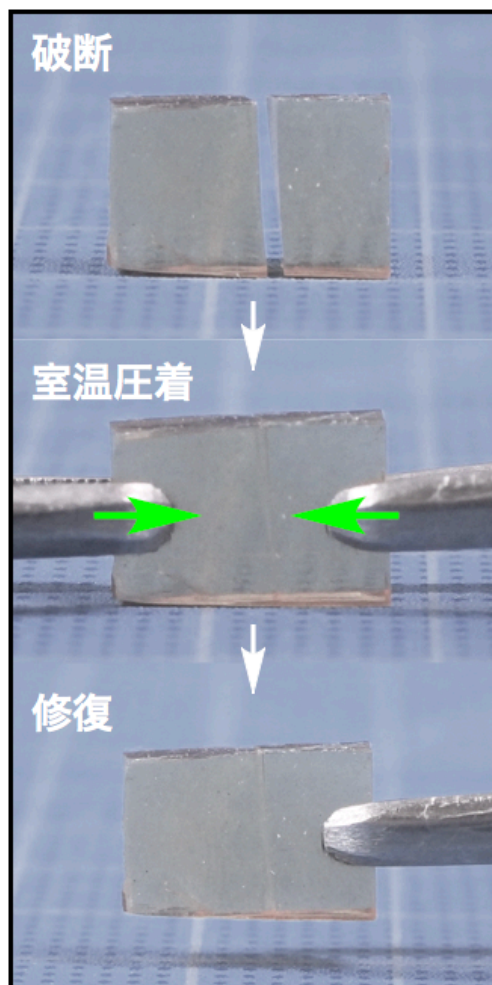


図1：特別な高分子材料からなる「室温で圧着修復するガラス」