

## やわらかい材料

原子の数は114個%。

その組み合わせである分子に至っては、無限大である。 無限にある物質・材料は、用途や目的に沿って 人為的にいくつかの群にわけられている。

金属材料と呼ばれる材料群。有機材料、無機材料というわけ方。 構造物をつくる構造材料というジャンル。 機能を持ったものは機能性材料といわれ、光機能材料、導電性材料などがある。

そうした中で、物質のかたさに着目した 「やわらかい材料」「かたい材料」というわけ方がある。 今回特集するのは、その「やわらかい材料」だ。

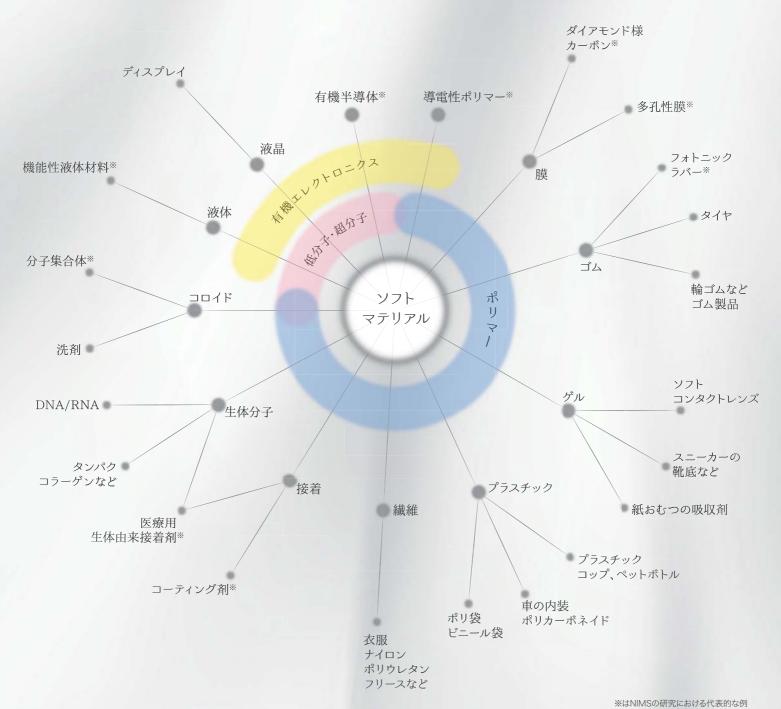
やわらかければいいのか? 結合状態はどうか? どこまでやわらかいのか? その作成方法はどうか? その定義はあいまいなところも多い。

さまざまな物質が、ただ「やわらかい」というだけでカテゴライズされている。 きっとそこには、「やわらかさ」の持つ重要な意味が潜んでいる。

やわらかいからこそ、意味のある材料。 その「やわらかい材料=ソフトマテリアル」に、 いま注目が集まっている。

※2012年国際純正·応用化学連合(IUPAC)の命名決定による





## やわらかい材料 とはなしてか?

やわらかい材料=ソフトマテリアルはいままでどの ような発達をしてきたのか。現在のソフトマテリアル の最前線、そして NIMS におけるソフトマテリアル の研究はいまどうなっているのか。NIMS先端的 共通技術部門高分子材料ユニットのユニット長で ある一ノ瀬泉氏に話を伺った。

### ソフトマテリアルは多岐にわたる

ものをつくるための材料は、ある程度のか たさを持っている方が、"かたち"をつくりやす く、しかもそれを維持しやすい。ただ、そうは いってもかたい材料だけでは困る点もある。身 に着ける着物の材料などはやわらかさが大事 だし、車輪をかたい材料で使えば乗り心地が 悪くなる。

このような "やわらかい"材料である繊 維やゴム。これらは、かつて自然(植物 や動物の組織)の中に求められ、加工 されて使われていた。

一方、社会が近代化され、産 業が発展してくると同時に、もの の「軽さ」が重要視されるように なってきた。土や金属、木材と いったかたい材料は、一般的に 重い。橋などの構造材料では、そ の重さが有利に働くのだが、自動 車、航空機、建築材、エレクトロニ クス製品、精密機械などでは、軽い ことの重要性が増してきた。

1900年以降、急速に科学的アプロー チが進んだのが、有機合成を基本にした、 人工のやわらかい材料、ソフトマテリアル だ。天然由来のやわらかな材料の分子構造 や結合状態などが明らかになるとともに研究 開発がすすんだ。今では人工のやわらかい材 料は、かたい材料(金属、セラミックス)のカウ ンターパートとして主要な材料となっている。そ の代表選手は、プラスチックを中心として合成 ゴム、合成繊維、液晶、ゲル、生体分子といっ たもので、やわらかい材料の需要はますます 増える傾向にある。

### NIMS のソフトマテリアル開発

NIMSは2001年の設立当初から、 やわらかい材料、特に高分子の 材料研究に力を入れてきた。前 身である金属材料技術研究所 と、無機材研究所にはこのセ クションはなかった。そのため、 海外の研究所を参考に組織が 作られ、特にマックスプランク研 究所 (ドイツ) を意識した研究体制 を敷いた。NIMSにソフトマテリアルの 研究者が参集して10年余り。現在いろ いろな芽が出はじめている。

多孔性カーボンでできたろ過膜や、導電 性のある有機物、新機能を持つ接着剤、ス マートポリマー。このように新しく開発される ソフトマテリアル群だが、今後はその使われ る環境が重要だとNIMSの一ノ瀬泉は語る。

「新しい材料の場合、新しい用途を探 らなければなりません。たとえばなにか を表示させる材料の場合、機能的に は光・電子機能を使うのですが、そ の利用環境が変わっていくと思います。 特に、体に近いところ、ウェアラブル や生活環境での材料が必要なの ではないでしょうか。いま主流と なりつつある4K以上のディスプ レイに対抗するようなものを、 新規の材料を使用して作ろう としても、コストだけみても到 底かないません。でも、インテ リアや洋服などに従来では出 ない深みのある色を出すことが できれば価値がつきます。この ような質感を大事にし、かつウェ

アラブル、もしくは身近な生活に使えるよ うな、個々人の嗜好にあうような有機材料を 考えています。これらはヒューマンインターフェ イスを重視したものになるでしょう」

### 未来のソフトマテリアルに 必要なビジョン

さまざまな高分子の加工技術から、新しい 用途、新しい機能材料を産み出している一 方、より基礎的な、新しい分子構造をも つ高分子あるいはユニークな物性をも つ高分子集合体の研究も進められて いる。

> 新しい物性をデザインするには、 分子構造に立ち返って考えるの が王道である。しかし、高分子の 場合、それだけでは十分でない。 高分子のような巨大分子では、分 子の長さや折れ曲がりの程度、あ るいは隣の分子との相対的な配置

が、材料物性に大きく影響するからであ る。エレクトロニクス分野や生体分野 などへの応用につなげるには、高分 子の挙動を様々な視点から解明し なければならない。

低分子の自己組織化で形成さ れる高分子は、超分子ポリマー と呼ばれるが、2014年2月、 NIMSはこの超分子ポリマーの長 さを世界ではじめて制御すること に成功した。自己組織化の制御は、

材料設計のもっとも根本的で基礎的な ものだ。超分子ポリマーから今すぐに新し い材料が出来るというわけではないが、こ の知見が今後の設計指針に必ず役に立つ はずだ。

「NIMSは国の研究所ですから、信頼性を 担保することは絶対必要です。それと同時に 新しい知見につながる大きなビジョンを持 つことが非常に重要なのです。このビジョ ンは借りてきたものでは使えません。自分 たちで真剣に考えたビジョンを、材料に まで落としこめるようでなければだめで

> す。そのためには、深みのある基礎 研究がその基盤になると私は思

います」(一ノ瀬)

1991年のノーベル物理 =ジル・ド・ジェンヌによ る受賞スピーチ「ソフ トマター」から20年 以上。ソフトマテリ アルは新しい機能 ない。



NIMS 先端的共通技術部門 高分子材料ユニット ユニット長 一ノ瀬 泉



TEXT:池田亜希子、編集部

### ポリマーの長さを コントロールする

ソフトマテリアルの代表選手は"ポリマー" だ。ポリマーとは、非常にたくさんの小さい分 子 (モノマー) が共有結合によってつながっ た、巨大なひも状の分子のことである。モノ マーをつなげることを重合といい、モノマー の種類とその重合方法によって、ソフトマテリ アルの性質は決まってくる。

一例を挙げると、天然ゴムをまねてつくら れた合成ゴムのポリイソプレン ((C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>) は、 イソプレン (C5H8) がn個連なって (重合され て)できている。

このひもの末端には、モノマーが重合でき る「生長種」と呼ばれる部分がある。この生 長種によって分類される重合の種類には、イ オンを主に使うイオン重合(アニオン重合、カ チオン重合)や、ラジカル\*1を利用するラジカ ル重合などがある。ラジカル重合はモノマー の種類の多さなどから、現在では工業的に もっとも広く用いられている。

一般的には、この"ひも"=ポリマーは、さ まざまな長さが混在している。その原因は重 合の"開始"やその後の"生長"が揃わない、 ラジカルの移動や停止反応などの副反応が 起こる、などだ。これでは品質のコントロール が難しい。

この重合の開始と生長をコントロールし、 副反応を抑え、より精密に重合させる(ポリ マーの長さを揃える)ために開発されたのが、 リビング重合である。

リビング重合は、1956年にアニオン重 合ではじめて報告され (リビングアニオン重 合)、その後、ほかの生長種へも拡張され た。そして1995年、ラジカル重合にもリビ ング重合が成功し、リビングラジカル重合 が技術として確立され、高品質で高機能な ポリマーの生成法として広くつかわれるよう になった。安定しているアニオン、カチオン に比べて、反応性の高いフリーラジカルを 利用するラジカル重合ではその制御が難し かったのだ。

このリビングラジカル重合の研究開発の 功績が認められ、京都大学の澤本光男教授 とカーネギーメロン大学のクリストフ・マテャ シェフスキー教授は種々の賞を受け、2014 年7月には、NIMS賞を受賞した。

### 長さの揃ったポリマーで 好きな形をつくる

NIMSの相見順子は、ブロックコポリマー を中心に研究している。ブロックコポリマー

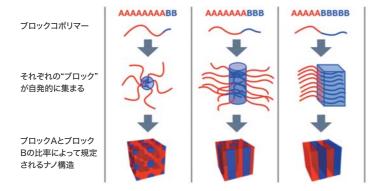


図1:さまざまなブロックコポリマー AプロックはAプロックどうしで、BブロックはBブロックどうしで集まろうとする性質がある。 このようなブロックをつなぎあわせると、その長さによって、さまざまなナノ構造をつくる。



図2:リビングラジカル重合

澤本光男教授とクリストフ・マテャシェフスキー教授が同時期に発表。両者の大きな違いは、 澤本教授が金属触媒の金属にルテニウムや鉄などの遷移金属を使ったのに対して、 マテャシェフスキー教授は銅を使った点だった。Xがキャップの役割をしている。



NIMS 先端的共通技術部門 高分子材料ユニット 有機材料グループ 相見順子



NIMS 先端的共通技術部門 高分子材料ユニット 有機材料グループ 杉安和憲

とは、図1のように2種類以上のモノマー からできており、それぞれのモノマーがポリ マーの中でかたまり (ブロック) となっている ものだ。ブロックコポリマーはリビング重合 によって合成される。このとき、2種類のモノ マーである、A分子とB分子がいくつ、どのよ うにつながるかによって、特徴的な構造が 現れ、機能が発現する。

「A分子のブロックとB分子のブロックのサ イズや配置を精密にコントロールすることで 機能を発現させます。現在は、ポリマー材料 の中に電荷の通り道をつくり、新しいエレク トロニクス材料を開発しています」(相見)。

ここでのリビングラジカル重合を詳しく見 てみよう。相見は、「通常は、ポリマー末端 の生長種がキャップされた状態になってい て、ときどきキャップがはずれた間だけポリ マーが生長する(重合する)のです。」と話す (図2)。

一般の連鎖重合では末端は生長種と呼 ばれるもので、ポリマーの生長はある意味 なりゆきまかせだった。リビングラジカル重 合では、ポリマーの末端を「ドーマント種」 にしている。ドーマント種とは、それ自体は 生長反応を起こさないが (キャップされた 状態)、触媒などによって生長種へと変換 することができ (キャップがはずれた状態)、 モノマー分子の連鎖重合が起こるようにな る。反応中のほとんどの間はドーマント種と して存在し(キャップされた状態)、生長種 となる末端はごくわずかな量しか存在しな いので、副反応がほとんど起こらない。こ れによってラジカル重合でもポリマーの長 さが揃うようになった。

さらに、このドーマント種は繰り返し反応 が可能で、Aの分子をリビングラジカル重 合で任意のm個つなげたあと、引き続きB の分子を任意のn個連鎖させることができ る。このようにして種々のブロックコポリマー を作ることができる。リビングラジカル重合 にもさまざまな種類があり、さらに手法は 進化している。

### リビング重合を 超分子ポリマーに応用する

一般的なポリマーでは、モノマーが共有 結合により鎖状に連結されている。これに対 して、「超分子ポリマー」というものがある。 これは、モノマーが水素結合や配位結合な ど比較的弱い力によって自発的に集まる「自 己組織化」という現象によってできる鎖状の

集合体で、美しく整ったナノ構造体をつくる ものだ。光合成や神経系など、生体の重要 な機能システムが自己組織化によってできて いることから、超分子ポリマーは、材料科学 やナノテクノロジー分野に新風を吹き込むと 期待されている。

「超分子が面白いのは、分子どうしを結び つけている力が弱いために、くっついたり離 れたりする可逆性があることです」とNIMS の杉安和憲は言う。しかし、この特徴は超 分子の扱いにくさの原因でもある。

自己組織化は基本的に、分子が勝手に起 こすことである。その上、簡単にくっついたり 離れたりするので、超分子ポリマーの生長 をコントロールすることなど到底考えられな かった。

2014年2月、杉安らはNature Chemistry に論文を発表した\*\*2。それは、リビング重合 を超分子に適用することが可能であり、超 分子ポリマーの長さを精密に制御すること ができるという画期的なものだった。





### モノマーのデザインで 自己組織化をコントロール

ポリマーを研究する相見が「モノマーには ごく一般的な、スチレンやメチルメタクリレー トを使っています」と言うのに対して、超分子 ポリマーを扱う杉安は、「モノマーそのもの のデザインが重要です」と話す。自己組織化 を起こす超分子の場合、どのような集合体 になるかを決めるのは、ほぼモノマー分子の 構造だからである。

図3 (a) は、杉安が新しく合成したポル フィリン分子であり、超分子ポリマー化する ように設計してある。普通の自己組織化で は、分子がモノマー状態から超分子ポリマー (組織された状態)になるのに、辿る経路は ひとつである。モノマーは自発的に集合し、 ポリマーとして鎖状になる。

しかしこのポルフィリン分子が超分子ポリ マーとして組織化されるのに辿る経路が唯 一ではない。

モノマーとして溶剤に分散されると、まず 分子8-10個ずつがゆるい水素結合を介し、 ナノサイズ(直径10nm程度)の会合体\*3とし て粒子になる。これは、このモノマーが超分 子ポリマーになるためにはある程度のエネル ギーが必要なのだが、会合体になるにはほと んどエネルギーを必要としないためだ。その ため、モノマーはまず会合体としてとどまる。 会合体はゆるく結合しているので、くっついた り離れたりしながら、溶液の中に漂う。

その会合体が分散的に存在している溶液 中に、今度は超分子ポリマーの「タネ」を少 量入れる。このタネは、同じポルフィリン分子 で既に生長された超分子ポリマーを極短く 分断したものだ。すると何が起こるか。

会合体がモノマーへとほどけながら、タネ に誘導され、超分子ポリマーが生長するの

だ。しかも、このタネの誘導により、モノマー から直接超分子ポリマーになるエネルギー よりも少ないエネルギーで生長が進む。エ ネルギー準位としては会合体より超分子ポリ マーのほうが低いため、最終的に、ポルフィ リン分子は超分子ポリマーとなって安定す る。(会合体では準安定の状態になる)(図3 (b))<sub>o</sub>

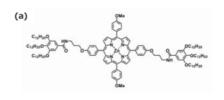
つまりこれは、今まで不可能とされてきた、 超分子ポリマーの自己組織化の"開始"をコ ントロールできたということになる。この挙動 を調べた結果、ポルフィリン分子の重合は、 いわゆるリビング重合と同様のメカニズムが 起こっていることがわかった。

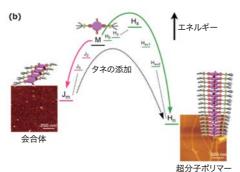
さらに、粒子会合体と添加するタネの比率 を変えることにより、最終的に生成される超 分子ポリマーの長さも揃えられ、自在に制御 できるようになった (図3 (c))。 世界ではじ めて、超分子ポリマーのコントロールに成功 したのだ。

「リビング重合の学術的・産業的な重要性 は、高分子化学の長い歴史の中で既に証 明されています。今回の研究で、超分子ポリ マーの可能性が大きく拓けたと思っていま す。今はこのポルフィリン分子でのみリビング 重合が見られましたが、ほかにもこうした性 質をもつ分子設計はないか探っています」と 杉安は語る。

新しい分子設計により、新しい機能発現 にも期待がかかる。さらに新しい重合方法が 次々と開発され、(超分子)ポリマーはいまま で思いもつかなかった新しいソフトマテリア ルをつくりだすだろう。

- ※1 ラジカル: 不対電子をもつ分子種または原子。一般に不安 定であり単離できるものは少ない。反応や分解の反応中間 体として想定されることが多い。
- ※2 プレスリリース: http://www.nims.go.jp/news/press/ 2014/01/p201402030.html
- ※3 会合体:同種の分子2個以上が比較的弱い分子間力に よって集合した状態。





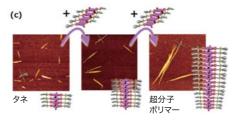


図3:長さの制御が可能になった超分子ポリマー (a)モノマーは杉安が設計

(b)モノマーから会合体と超分子ポリマーへの「2種類の自己組 織化を起こす」という性質が、今回の成功のポイントである (c) 会合体を添加することによって、タネから超分子ポリマーが



### 私たちが研究したリビング重合

2014 年度 NIMS 賞受賞者である、

澤本光男教授とクリストフ・マテャシェフスキー教授からのコメントが届きました! リビング重合の開発にいたるきっかけ、今後の波及分野などについてお聞きしました。



### - 今回のNIMS賞受賞の研究内容の発 見に至ったきっかけは?

リビングカチオン重合の開発や高分子 精密合成が一段落し始めた1990年代初 めから、ラジカル重合への関心が高まりま した。私たちは、カチオン重合の制御で重 要である炭素 - ハロゲン結合が、イオン 的・異極的(heterolytic;カチオン重合)の みならず、ラジカル的・等極的(homolytic: ラジカル重合) に解離することに最初から 着目し、リビングラジカル重合を当初から 念頭において、カチオン重合のルイス酸触 媒(求電子的・酸性)に代わる等極解離を 誘発する何らかの触媒を探索していまし た。その結果、等極解離を進めるには、一 電子酸化還元サイクルに関与する遷移金 属錯体触媒に到達し、四塩化炭素・ルテ ニウム錯体開始剤系によるリビングラジカ ル重合が見出されたのです\*。

### —この重合法が貢献してきた、また今後 貢献するであろう材料と分野について。

自然は多く縮合系高分子を用いて生 体高分子(遺伝子、タンパク、酵素など) を構築しています。なぜ連鎖系 (炭素主 鎖) の高分子が選択されなかったのか、

あるいは炭素鎖でも連鎖制御により新た な科学が創出されるのかなどへの回答に 貢献できるのではと考えています。

貢献する材料として、現在検討中ない し実用化済みの材料として、高機能性 シーラント, リチウム二次電池用高分子固 体導電膜、色素分散剤、フォトレジスト、 界面活性剂, 高機能接着剂, 分子認識・ 分離高分子材料 (核機能化ミクロゲル型 星型ポリマーなど)などがあげられます。

※1995年、Macromolecules この研究およびそれに先 立つリビングカチオン重合の研究は、当時の講座担当の東 村敏延先生 (現・京都大学名誉教授) のもとで行ったもの で、東村研究室のカチオン重合に関する長年の研究成果が 基盤となっています。 担当は当時の修士2回生で現・クラレ の加藤充氏。また上垣外正己教授の貢献は大きく、とくにル テニウム錯体に着目したのは同教授の慧眼によるものです。





京都大学工学部卒業後、京都大学大学院で博士号取得。公益社団法人高分子学会第29期会長。現在は京都大学教授。 http://living.polym.kyoto-u.ac.jp/sawamoto.html

### - 今回のNIMS賞受賞の研究内容の発 見に至ったきっかけは?

様々なビニルモノマーや複素環式モ ノマーの精密重合/リビングイオン重合 の開発を経て、ラジカル重合の制御とい う課題についても重要性を同程度まで 認識するようになりました。すべてのポリ マーの半数近くは典型的なラジカル重 合により合成されているため、このよう な方法の発見は、非常に大きな影響力 を持つと考えられました。私たちは、詳 細な反応速度論的解析を用いてこの課 題に取り組み、極めて選択的な反応で ある原子移動ラジカル付加 (ATRA) に 基づく触媒プロセスを採用することにし

ました。この手法をポリマー合成に適用 して開発したのが原子移動ラジカル重 合(ATRP)です。今では、ATRP法では ATRAの1/1000の触媒しか使いませ ん。ATRP法は、水のような低環境負荷 溶媒中で、還元剤として糖またはビタミ ンCを使い、極めて低濃度(数ppm)の Cu系触媒でも行うことができます。

### ―この重合法が貢献してきた、また今後 貢献するであろう材料と分野について。

ATRP法は、精密に設計された複雑 な構造のポリマーの合成に大変適して います。ATRP法により合成されたポリ マーと無機物や天然物とを共有結合で

繋いだ材料により、新しい可能性がもた らされました。結果として得られたハイブ リッド材料は、以前には得られなかった 性質を備えており、高効率の分散剤や 防汚剤、極めて低摩擦な表面材から薬 剤、遺伝子導入法まで、幅広い応用が 可能となります。ATRP法は様々なポリ マーをタンパク質や核酸と繋ぐこともで きます。自己修復性と形状記憶性を備え たインテリジェント材料や刺激応答材料 の合成に利用することが可能です。





クリストフ・マテャシェフスキャ

モスクワエ科大学卒業後、ポーランド科学アカデミー、フロリダ大学で博士号取得。現在はカーネギーメロン大学教授。 http://www.cmu.edu/maty/matyjaszewski/

# やわらかい 材料を

やわらかな材料が活躍する場はとても広範囲だ。 ソフトでなければならないという基本条件はクリアしつつ、 求められる機能をどのように材料にもたせるのか、研究者は日々考え続けている。 ここでは最新研究成果を交えながら、

使用環境を「電子機能」「生体」「光機能」「接着」「分離機能」の 5つに分け、ソフトマテリアルの近未来を紹介する。

## 電子機能

### やわらかい材料だけで電子デバイスを作る

有機物は軽量で、安価、さらにフレキ シビリティがある。そこで、有機物の特徴 を生かしたこれまでにない電子デバイス の開発が進められている。しかし、通常 有機物は電気を流さない。そこで、以前 から、有機物に電気を流す方法が研究 されてきた。これまで考えられてきた有機 物に電気を流す方法は、無機半導体と 同様に、ドーピングを行うというものだ。 しかし、従来のドーピング方法には、化 学的な安定性が損なわれるという課題が あった。

それに対し、まったく新しいドーピング 方法を発見したのが、NIMS小林由佳 だ。彼女の方法を使えば、安定性の高 い電子デバイスが、有機材料のみで作れ

るだけでなく、極めて低い電力で動作さ せられる可能性があるという。

「ポイントは塩橋ネットワークにありま す」と小林。小林は、ある有機分子同士 が塩橋ネットワークを形成すると、その中 に水素イオンの欠陥が自然に発生し、こ の欠陥が、従来のドープ剤と同じ働きを 示すことを発見した(図1)。そして、この 現象を利用すれば、極めて低い電力で 電気を流せることが分かったのだ。

小林は、この有機分子を透明電極の 材料として利用することで、大面積、低 消費電力のフレキシブル・ディスプレーが 実現できるのではないかと考えている。

また、フレキシブル・ディスプレーを実 現するには、曲げても断線しない配線の 開発も不可欠だ。現在は、金属配線が 使われているが、曲げ伸ばしを繰り返す と断線したり、はがれることが危惧され る。そこで、NIMS川喜多仁は、金属に 近い導電性を持ちながら、曲げ伸ばしに 強い配線材料を開発した。

その材料とは、金属の微細な粒子で 表面を覆った導電性ポリマー(図2)だ。 この導電性ポリマーには、ポリピロール と呼ばれる有機物を、金属には銀を使用 した。それにより、ポリピロール単体より も2桁も高い導電率を達成した。

「曲げ伸ばしに強い理由は、ポリピ ロールの表面を覆う銀が、微粒子の凝 集体になっているため、ポリピロールへ の追従性が高いからです」と川喜多は説

明する。

この材料には、速く製造できるという 利点もある。「現在は研究段階ですが、 この技術を是非とも、次世代エレクトロ ニクスのカギを握る電極技術へと発展 させたいです」と川喜多は意気込む。

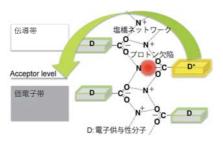


図1:塩橋ネットワークが形成されると 水素イオンの欠陥が生じる

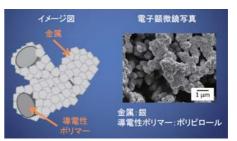


図2:金属で覆われた導雷性ポリマー

### マルチカラー電子ペーパーを実現する次世代材料

電子ペーパーは、新聞紙や本など 印刷物の代替として期待されているが、 現在はモノクロ表示しかできない。カ ラー化の研究は行われているが、本格 的な実用化には至っていない。そこで、 NIMS樋口昌芳が開発したのが、優れた エレクトロクロミック特性を示す「メタロ 超分子ポリマー」だ(図3)。エレクトロク ロミズムとは、電気を流すと、色が変わ る現象のこと。メタロ超分子ポリマーは、 有機物と金属イオンでできた高分子だ。 電圧を数秒間かけて金属イオンの電荷 を変えることにより、金属イオンから有 機物への電荷移動が起こり、発色する。

再び電圧をかけない限り、色は変わらな い。発色は、使う金属イオンの種類によっ て調整する。鉄を使えば青、銅を使えば 緑、ルテニウムを使えば赤を発色できる。 しかも、加える電圧によって、発色の度 合いや色味を変えることができる。



図3:メタロ超分子ポリマーによる発色

樋口は、複数の金属イオン種を含むメ タロ超分子ポリマーを用いて、薄型で、 マルチカラーの電子ペーパーが実現でき る可能性を示した。

「この材料を使って低環境負荷、省エ ネルギーに貢献していきたいですね」(樋

小林由佳 先端的共通技術部門 高分子材料ユニット 有 機材料グループ

川喜多仁 MANA-ナノマテリアル分野 ナノエレクトロニク ス材料ユニット 半導体デバイス材料グループ

樋口昌芳 先端的共通技術部門 高分子材料ユニット 電 子機能材料グループ グループリーダー

体は柔らかい。 だから、柔らかい素材がぴったりくる

これからの先進医療として、ますます 注目されている再生医療。しかし、「意外 にも、細胞がどのような環境を好んで組 織をつくるのかといった未知のことも多 く、世界中でホットな研究が行われてい ます」とNIMSの川添直輝は言う。細胞 から効率よく生体組織をつくるための、 足場材料を手がけている(図4)。素材 は、天然由来の高分子コラーゲン。特徴 は、細胞が入る孔が精密なパターンとし て並んでいることだ。このような足場が今 までなかったのは、軟らかいスポンジ様 の素材に孔のパターンを加工するのが難 しかったためだ。

冷やした銅板の上に、水滴で好きなパ ターンを描いて凍らせ、その上にコラー

ゲン溶液を注ぎ、凍結乾燥させる。簡単 なようだが、コラーゲン溶液を注いだ時 に、氷のパターンが融けないように、厳し い温度管理が求められる。「私たちは孔 の大きさや並び方を制御したコラーゲン スポンジを作ることができました。この材 料を使えば、細胞から組織ができるとき に、孔の大きさや並び方の影響を調べる

ことが可能になります」と川添。また、血 管細胞の成長を促す物質をパターン状 に固定した足場材料をつくり、血管綱を 制御することにも成功した。再生医療を 影で支える材料になりそうだ。

温度や光などの刺激に応答して、様々 な機能を発揮する「スマートポリマー」。 NIMSの荏原充宏は最近、磁気に応答す るガン治療用シートを開発して注目され ている。そんな荏原が、グランドチャレン ジとして目指しているのが、ソフトマテリ アルの特長を存分に生かした人工臓器だ (図5)。「材料は、生分解性のスマート

ポリマーです。体の中で分解されてなくな るころには、ポリマーを足場にして、徐々 に入り込んできた体細胞によって、新し い臓器ができています」。

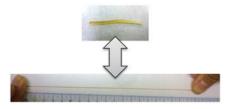
そのためには、臓器の再生に合わせて 足場の硬さを調整して、細胞に適した環境 を提供しなくてはならない。ここでスマート ポリマーの、外からの刺激に応答して様々 な機能を発揮するという特性を利用する という。さらに、臓器に治療薬の投与が 必要な場合には、あらかじめスマートポリ マーに薬を仕掛けておき、必要な時に外 から刺激を与え放出させることもできる。

荏原が目指す人工臓器の実現には、 臓器なみに軟らかい生分解性ポリマーが 必須など、まだ課題はあるが、要素技術 は徐々に揃ってきており、夢物語ではなく なってきている。

川添直輝 MANA-ナノライフ分野 生体組織再生材料ユ ニット 生体組織再生材料グループ

荏原充宏 MANA-ナノライフ分野 生体機能材料ユニット 複合化生体材料グループ

### スマートポリマーで臓器表面の硬さの調整が可能



スマートポリマーで薬剤の放出を制御



図5:人工臓器に応用できるスマートポリマーの考え方

銅板上に描かれた氷のパターン

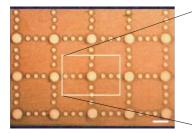
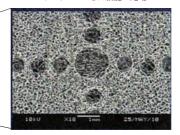


図4:生体組織をつくる為の足場材料

コラーゲンでできた細胞の足場



# 光機能

### 光を制御するソフトマテリアル

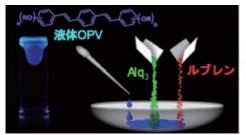
有機ELディスプレイなど発光する有機 材料を使った光デバイスの開発が進めら れている。しかし、従来の有機材料は不 安定で、耐久性が低かった。また、分子 同士がすぐに凝集して、変色してしまうと いう欠点があった。そこで、これらの課題 を解決するため、新たな有機材料を開発 したのが、NIMS中西尚志だ。

完成したのは、発光する有機分子の周 りに、枝分かれしたアルキル鎖と呼ばれ る鎖状の有機分子を結合させた発光材 料だ(図6)。中心となる発光分子には、 オリゴフェニレンビニレン(OPV)分子や アントラセン分子を採用。これらの分子 の周りに、アルキル鎖を結合させること で、発光分子同士が凝集しない。その結 果、分子が本来持っている発光特性を、 そのまま利用できるほか、光や熱に対す る耐久性が格段に向上した。また、アル キル鎖を結合させたことで、材料そのも のが液体化し、溶媒が不要となった(図 6)

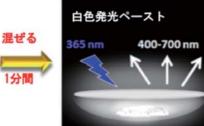
OPV分子やアントラセン分子の液体 は青色に発光する。これに、既存の蛍光 体を混ぜるだけで、簡単に白色をはじめ、 さまざまな色の発光液体を作成できる。 「天井や壁に塗布すれば、自体が照明 機器やディスプレイになるなど色々な応 用が考えられます。今後は企業と協力し て1日も早い実用化を目指していきたい です」(中西)

光と色に着目した研究もある。オパー ル、タマムシ、カワセミ、・・。これらに共 通するのは、そのもの自体が色素を持っ ているわけではなく、表面の微細構造な どにより、ある特定の波長の光だけが反 射して見える「構造色」だ。

NIMS不動寺浩が開発したのは、変形 によって色が変わる構造色材料の「フォ トニックラバーシート」だ(図7)。薄い基 板の上に直径約0.2ミクロンの微粒子の 懸濁液を塗布すると、自己集積的に等間







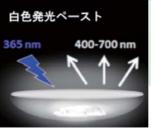




図7:フォトニックラバーシート

隔で規則正しく積層されていく。その微 粒子同士の隙間をポリマーで埋めて固 定する。これが特定の波長の光だけを反 射する反射層となり、構造色を発現する のだ。この反射層の厚さは5ミクロン程 度である。

反射する光の波長は、微粒子の間隔 によって異なるため、基板をプラスチック や変形しやすいラバーシートなどの材料 にすると、変形した部分だけ色が変化す る。「たとえば、このシートを金属やコン クリートの表面に貼っておけば、変形し た箇所が一目瞭然です」と不動寺。現 在、実用化に向け、土木研究所と広島 大学との共同研究が進行中だ。

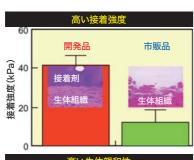
中西尚志 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(MANA) MANA独立研究者

不動寺浩 先端的共通技術部門 先端フォトニクス材料ユ ニット 応用フォトニック材料グループ

### 生き物をヒントにしたコーティング剤と 生体に使う接着剤

ムラサキガイの接着物質を 模倣した接着部位

図8: 今回開発したコーティング剤: 理論上は厚みを 数10nmまで薄くできるため、接着剤や錆止め コーティングとして利用価値を高められる可能 性を秘めている。



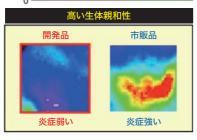


図9:生体親和性が高く、接着強度も強い生体用接着剤

生き物はその体も、つくり出す物質 も、ほとんどがソフトマテリアルでできて いる。その一つからヒントを得て、何でも くっつくコーティング剤が生まれた。開発 者であるNIMS内藤昌信は、かつて、ム ラサキガイが嫌う物質を樹脂に組み込ん で、ムラサキガイが船底に付着しない塗 料をつくった(図8)。これに対して、本人 が「これまでの逆転の発想ですよ」という ように、今回のコーティング剤の開発で は、ムラサキガイが船底に付着するメカ ニズムを真似た。

「私の研究はソフトマテリアルとハード マテリアルの橋渡しをするものだと思っ ています」。こう話す内藤がつくったコー ティング剤には、どんなマテリアルにもくっ ついてしまうという特徴がある。その理 由は、この接着剤には、金属や無機材料 (ハードマテリアル) に結合する残基と、 ソフトマテリアルと結合する残基の両方

があるからだ。何と何を貼り付けるかに よって、接着剤としての応用範囲もかな り広がりそうだ。

接着剤といえば、医療現場では、傷口 をふさぐために既に使われている。しか し、その性能は十分満足できるものでは ない。「求められているのは、接着強度が 強くて、生体親和性(生体に馴染む度合 い)が高いことです」とNIMS田口哲志。 この要件を満たす、海洋生物由来のコ ラーゲンを主成分にした接着剤を開発し た(図9)。コラーゲンに疎水基を導入し たことで、細胞内に浸潤しやすくなり、接 着強度と生体親和性の両立に成功した。

「医療現場で実際に使うためには、こ れだけではダメなんです」。さらに、早く 固まること、その際の反応が温和である こと、治癒に伴って生体に吸収されるこ とといった特徴をもたせる工夫をした。中 でも、融点が低い海洋生物のコラーゲン

を使用したことで、臨床医が使用前に温 めて溶かす手間を減らせたこと、そして ポリエチレングリコール系架橋剤を加え

ると3分以内で固まることは、医療現場 の迅速性への要求に応えた大きな成果 だった。

内藤昌信 環境・エネルギー材料部門 環境再生材料ユニッ ト 触媒機能材料グループ

田口哲志 MANA-ナノライフ分野 生体機能材料ユニット 複合化生体材料グループ

## 分離機能

### 不純物を分離する膜材料

不純物を分離して、水を浄化する高 分子材料の研究開発を行っているのが、 NIMS一ノ瀬泉のグループだ。メンバー の藤井義久と佐光貞樹に話を聞いた。

彼らが開発に成功したのは、直径1ナ ノメートルの穴を持つ、厚さわずか35ナ ノメートルの分離膜だ。分離膜とは、ろ 過フィルターのこと。「ダイヤモンド状カー ボン」と呼ばれる高分子材料でできてい る。ダイヤモンドと黒鉛との中間に位置す る材料だ。この膜に汚染水を通してろ過 すると、1ナノメートルよりも大きな物質 は通過できないため、真水を取り出すこ とができる(図10)。

穴の大きさを小さくすればするほど、不 純物を高精度でろ過することができるが、 その分、単位時間あたりの処理量は減っ てしまう。分離膜を開発する上では、汚 染水を、処理速度を下げることなくろ過す ることが課題だった。それに最適な材料 が、薄くて、丈夫なダイヤモンド状カーボ ンだったのだ。

「分離膜が薄ければ薄いほど、膜を通 過する液体の速度は上がります。ダイヤ モンド状カーボン膜は薄くても丈夫な上、 従来のプラスチック製の分離膜とは異な り、石油や化学薬品、高温に強いという 特徴を持っています。そのため、原油を取 り出す際に大量に発生する随伴水の処理 にも有用だと考えました」と藤井は語る。

また、ダイヤモンド状カーボン膜と並行 して開発を進めているのが「高分子多孔 体」(図11)。これは、直径10ナノメート

ルの穴が無数に開いたプラスチックだ。 多孔体中の空間の割合は約50%で、極 めて高い比表面積を持つ。この中に、石 油精製工場などで排出される廃水を通 すと、プラスチックがオイルを吸着するの で、ろ過フィルターとして使える。ダイヤモ ンド状カーボン膜を使ったろ過の前処理 に使えば、効率が上がる。

「課題はプラスチックにいかに10ナノ メートルの微細な穴を無数に施すかでし た」と佐光は語る。そこで「相分離法」と呼 ばれる技術を駆使することにした。具体 的には、ジメチルホルムアミドという溶媒 の中に、プラスチック材料を溶かし、急速 に冷却した。溶媒をどれくらいの時間を かけて、何℃まで冷却するかが、穴の大 きさを調整する上でのポイントとなった。

佐光は、この材料がソフトマテリアル であることの利点は、「再利用可能なこ と」だという。廃水中のオイルは、室温で プラスチック中に吸着させるが、80℃くら いまで温めると材料が柔らかくなり、中か ら溶け出してくる。それを除去することで、 繰り返し使用できる。

「分離膜の市場ニーズは一層、高まっ ていくと予想されます。今後も、ソフトマ テリアルの利点を生かした分離膜を開発 していきます」と佐光は語る。

藤井義久 先端的共通技術部門 高分子材料ユニット 分 離機能材料グループ

佐光貞樹 先端的共通技術部門 高分子材料ユニット 分 離機能材料グルーフ

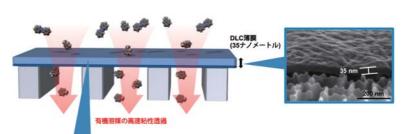
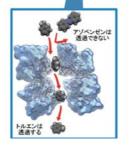


図10:ダイヤモンド状カーボン膜を使ったろか膜の模式図





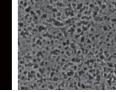


図11:高分子ナノ多孔体の模式図

ポリスチレンから作製した高分子多孔体 の断面の走査電子顕微鏡像

### 意识的思了心多此以翻拳は电心的电位了心(如此的) 3

先日、上野で開かれていた故宮博物 院の宝物展を見に行きました。中国の何 千年にもわたる文化を垣間見ることので きるすばらしい展示でした。陶磁器や絵 画、掛軸などと並んで、意外に多かった のが"書"でした。紙の上に文字を記すと いうことは、人類が生み出した数多くの 文化の中でも、特筆すべきものでしょう。

古来、人びとは、洞くつの壁などに絵 を描くことによって、さまざまな考えや身 の回りのできごとを周囲の人たちに伝え ようとし、やがてそうした絵を記号化する ことによって文字というものをつくり出し ました。

文字の文化は、紙の使用によって絶頂 期を迎えました。グーテンベルクの印刷 術の発明によって、紙に印刷された文字 が、もっともポピュラーな情報伝達の手 段になりました。紙に印刷された文字= 本は同じものを大量に作ることができるよ うになり、物流の発達もあって情報を伝 達・媒介する技術(メディア)がより広く形 成されていきます。

1946年には世界初のコンピュータが つくられ、その後の通信技術の進歩も加 わって、あっという間に新しい情報処理 通信技術が、私たちの生活を変えまし た。膨大な情報を一瞬のうちに世界中に 配信することができ、その情報を、記憶 装置の中に保存しておき、いつでも簡単 に検索することができる……。それだけ ではありません。情報処理通信技術の進 歩は、紙でない紙をも生み出そうとしてい るのです。

紙でない紙、電子ペーパーは、その名 のとおり、紙のように使え、軽くて持ち運 びできる、非常に薄い表示装置のことで す。太陽光など、外部からくる光を反射 させて画面を表示するため、バックライ トをうしろからあてる液晶ディスプレイよ りも、日光のもとなどでは見やすくなりま す。また、画面の内容を変化させるときに だけ電力を消費するため、電力消費も非 常に小さく、一度充電すればきわめて長 い時間、機能を維持することができます。 このように、液晶よりもより紙に近い表示 装置として、たいへんすぐれた特性を持っ ているのです。

市販の電子ペーパーの代表的な動作 原理としては、電気泳動を利用したマイ

クロカプセル方式があります。電子ペー パーのなかにはマイクロカプセルが封じ 込められていて、そのなかに電荷をもった 黒い粒子と白い粒子が入っています。電 圧をかけるとプラス側の電極にはマイナス の電荷をもつ黒い粒子が近づき、マイナ ス側電極にはプラスの電荷をおびた白い 粒子が引き寄せられます。電極上でプラ スとマイナスを制御すれば、白黒の文字 の表示ができるというわけです。この方 式ですと白黒表示しかできませんが、現 在さまざまな動作原理によるカラー化が すすめられています。 たとえば NIMSでは メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロ クロミック法などが研究・開発されていま す。エレクトロクロミックとは、電圧印加に より可逆的な電気化学的酸化還元反応 により物質の色が変化するもので、さまざ まな材料が試されています。

実用化された白黒の電子ペーパーは、 硬いケースに覆われたものが主流です が、近い将来にはフルカラーで、本当の 紙のように薄くて丸めることもできるよう になるでしょう。 デジタルサイネージ\*も今 は液晶が主流ですが、消費電力は多大 なものです。これらもいずれは消費電力 が小さな電子ペーパーになっていくかも しれません。

洞くつの壁に描かれた絵や数世紀前 の中国の書から現在まで、読むという行 為に深くかかわる伝達手法が、紙になり 電子ペーパーになり、変化し続けている のです。紙の上に記された文字も、役割 が変化していくのかもしれません。

私自身は、紙に手書きの文字で書く文 化の存続を願っているのですが。

えとりあきお: 1934年生まれ。科学ジャーナリスト。東京大 学教養学部卒業後、日本教育テレビ(現テレビ朝日)、テレビ 東京でプロデューサー・ディレクターとして主に科学番組の 制作に携わったのち、『日経サイエンス』編集長に。日経サイ エンス取締役、三田出版株式会社専務取締役、東京大学先 端科学技術研究センター客員教授、日本科学技術振興財 団理事等を歴任。

### 電子ペーパー 紙ではない紙

文:えとりあきお 題字・イラスト:ヨシタケシンスケ



\*デジタルサイネージ:駅などの大きなポスターに替わる多機能ディスプレイ



International Nanotechnology Exhibition & Conference

## ano tech 2015

第14回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議

2015 1/28(水)~1/30(金)

東京ビッグサイト東4・5・6ホール&会議棟 NIMSブース:東5ホール ブース番号5R-01

NIMSは今年も充実の内容で出展いたします。 ポスター 20点以上、講演も多数開催いたします。 鉄鋼材料から、エネルギー材料、ナノエレクトロニクスまで。 皆様のお越しをお待ちしています。

http://www.nanotechexpo.jp/



NIMS NOW vol.14 No.6 通巻149号 平成26年11月発行

独立行政法人物質•材料研究機構



