SPECIAL ISSUE

高分子のかたちで挑む丈夫なプラスチック

大阪大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 助教 青木（あおき） 大亮（だいすけ）

はじめに

現代社会に生きる私たちの身の回りは，プラスチックであふれています．軽くてさびにくく，複雑な形にも加工しやすいため，ペットボトルや食品包装，文房具といった日用品から，窓ガラス，自動車や電子機器の部材，接着剤まで，幅広い場所で使われています．自動車の部材を金属からプラスチックに置き換えることができれば，車体を軽くでき，燃費の向上や二酸化炭素排出量の削減にもつながります．このように，プラスチックは便利なだけでなく，省エネルギーや環境負荷の低減にも関わる重要な材料です．ところが，その一方で，硬いプラスチックほど強い衝撃を受けたときに割れやすい「もろさ」を抱えています．スマートフォンの部品や自動車のバンパーなど，硬くて丈夫であってほしい部品ほど，この弱点が大きな問題になります．

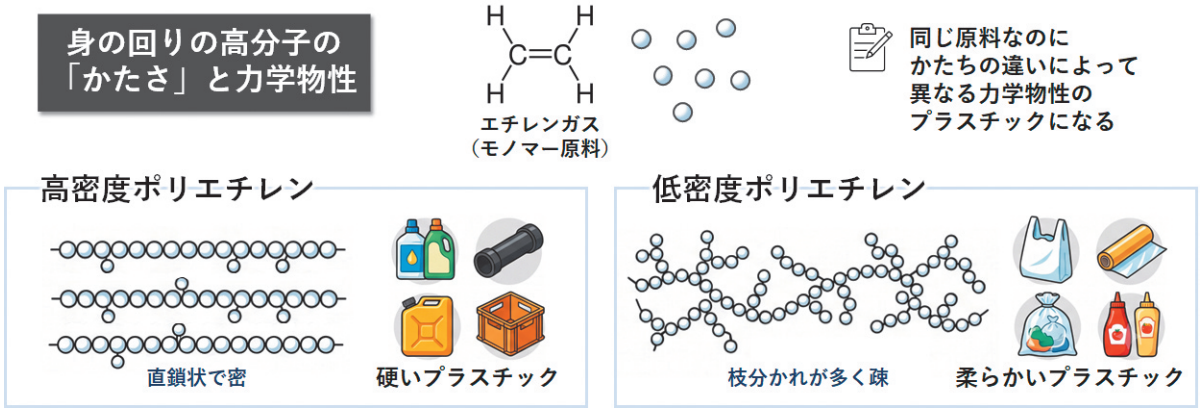
材料の世界には，一般に「かたい（変形しにくい）ものほどもろく，よく伸びる粘り強い材料はやわらかい」という経験則があります．窓ガラスは硬いけれど，強い衝撃を受けると一気に割れます．一方，輪ゴムは大きく伸びてもなかなか切れませんが，指で簡単に変形させることができます．材料科学では，このように一方の性質を良くすると，もう一方の性質が悪くなってしまう関係を「トレードオフ」と呼びます．「かたさ」と「粘り強さ（タフネス）」のあいだに横たわるこのトレードオフは，高分子材料に長年つきまとう根本的な課題でした．

ここでいうタフネスとは，材料が壊れるまでにどれだけ大きなエネルギーを吸収できるかを表す指標です．例えば，同じ力に耐えられる材料でも，ほとんど伸びずに突然割れる材料より，引っ張られるにつれて少しずつ形を変えながら最後まで耐える材料の方が，より大きなエネルギーを受け止めることができます．つまり，理想的なのは「硬い」「強い」「よく伸びる」という三つの性質を同時に満たす材料です．しかし，この三つはしばしば互いに両立しません．私たちの研究グループでは，高分子の「かたち」，つまり分子の枝分かれのさせ方や，分子どうしをつなぎとめる結合の設計を工夫することで，この難しいトレードオフを乗り越える方法を探ってきました．

高分子のかたちと力学物性

同じ種類の材料でも，分子の「かたち」を変えるだけで硬さや伸びやすさは大きく変わります．高分子（ポリマー）とは，小さな分子が鎖のように何個もつながった巨大な分子です．一本の長いひもを想像すると分かりやすいでしょう．この鎖がまっすぐ伸びている場合もあれば，途中から枝が出ている場合もあります．例えばポリエチレンには，枝分かれの少ない直鎖状のものと，枝分かれ構造を多くもつものがあります．枝分かれが多いほど，分子どうしが規則正しく並びにくくなり，結晶構造をつくりにくくなるため，一般にやわらかく，よく伸びる性質を示します．また，高分子では一本の鎖の形だけでなく，何本もの鎖が集まったときの並び方も重要です．長いひもを箱の中にたくさん入れると，互いに絡み合ったり，部分的にそろって並んだりします．分子鎖も同じように，絡み合い方や並びやすさによって，引っ張ったときの変形の仕方が変わります．結晶とは，分子がある程度規則正しく並んだ部分のことで，こうした部分が多いほど材料は一般に硬くなります．逆に，枝分かれがあると鎖同士がそろいにくくなり，規則正しく並ぶことが難しくなります．つまり，「枝をつける」という分子レベルの小さな変更が，私たちが手で触れたときに感じる硬さや柔らかさにまでつながっているのです．

最も身近な例が，ポリエチレンです．原料はエチレンという小さな分子で，これを多数つないで長い高分



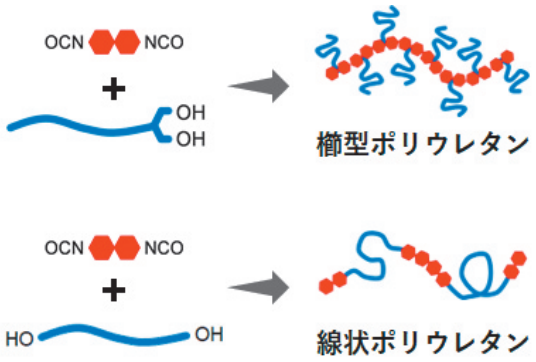
【図 1】 身の回りの高分子の「かたち」と力学物性―高密度・低密度ポリエチレンの違い

子鎖をつくる反応を「重合」と呼びます．同じエチレンから出発しても，重合の方法を変えることで分岐構造を造り分けることができます．分岐が少ない直鎖状のポリエチレンは，分子が密に並んで結晶構造をつくりやすいため「高密度ポリエチレン」と呼ばれます．硬さや耐久性に優れ，ポリタンク，排水パイプ，まな板などに使われています．一方，分岐鎖が多いポリエチレンは，分子がきれいに並びにくく，すき間が多くなるため「低密度ポリエチレン」と呼ばれます．こちらは柔らかくしなやかで，レジ袋やラップフィルムなどに使われます【図 1】．同じ「エチレン」という原料からでも，原子の種類を変えなくても，分子の並び方や枝分かれの仕方を変えるだけで，まったく異なる手触りや強さのプラスチックが生まれるのです．これは，高分子材料では「何からできているか」だけでなく，「どのような形につながっているか」が重要であることを示しています．

分岐構造がもたらした思いがけない強さ

私は，この「かたち」の効果をさらに突き詰めれば，分子設計によって「かたさ」と「タフネス」のトレードオフそのものを乗り越えられるのではないかと考えました．まず調べたのは，靴底やローラー，クッション材などにも使われるポリウレタンというポリマーです．一般的なポリウレタンは，一つの高分子鎖の中に，硬くて分子どうしが集まりやすい部分（ハードセグメント）と，柔らかく動きやすい部分（ソフトセグメント）をもっています．ハードセグメント同士は「水素結合」と呼ばれる分子間の引力によって集まり，材料に強さを与えます．一方，ソフトセグメントは鎖が動ける余地をつくり，材料をよく伸びるようにします．この二つを組み合わせることで，丈夫でよく伸びる材料になりますが，柔らかい部分が主鎖の中に多く含まれるため，材料全体としてはどうしても柔らかくなります．ここでいう水素結合は，水素原子を介して分子同士が引き合う相互作用です．共有結合のように原子同士を強固につなぐ結合よりは弱いものの，一つの高分子鎖の中や別々の鎖の間に多数存在すると，材料全体の性質に大きな影響を与えます．面白いのは，こうした弱い相互作用は，力を受けたときに一部が外れ，力が弱まると再びつながることができる点です．そのため，材料に加わったエネルギーを分子レベルで分散させる役割も期待できます．高分子材料では，このような「強すぎない結びつき」をどこに，どれだけ配置するかが重要な設計要素になります．

そこで私は，柔らかいセグメントを主鎖の中に入れるのではなく，枝分かれした側鎖として外側に配置したらどうなるだろうと考えました．高分子の中心を通る長い鎖を「主鎖」，そこから枝のように伸びる鎖を「側鎖」と呼びます．主鎖には硬いセグメントと水素結合をもつ構造を残し，側鎖にはやわらかい高分子鎖を結合させました【図 2】．主鎖からたくさんの側鎖が伸びた姿が，髪をとかす「くし」の歯に似ていることから，このような構造は「櫛型」と呼ばれます．実際に材料をつくって引張試験を行うと，櫛型ポリウレタンは，一般的な線状ポリウレタンよりも硬く，しかも強度が上昇することが分かりました．ポリエチレンでは枝分かれを増やすと柔らかくなるのに，こちらでは枝分かれによってむしろ硬く強くなったのです．使っている原子や化学結合の種類がほとんど同じでも，

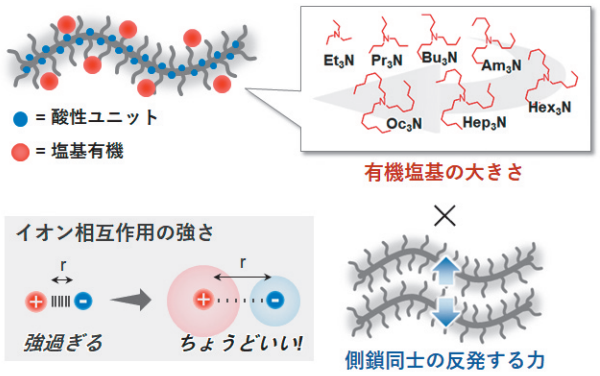


【図 2】 線状ポリウレタンと櫛型ポリウレタンの構造の違い

それらを高分子鎖の「どこに置くか」を変えるだけで性質が大きく変わることは，私にとっても予想外の結果でした．分子の配置そのものが，新しい材料設計の道具になると感じた瞬間です．材料の硬さや強さを調べるときには，試料の両端をつかんで一定の速さで引っ張る「引張試験」がよく使われます．引っ張る力と試料の伸びを同時に記録すると，どのくらい変形しにくいか，どのくらい大きな力に耐えられるか，そして壊れるまでにどれだけ伸びるかを数値として比べることができます．本研究でいう弾性率は，引っ張り始めたときの変形しにくさを表す値で，値が大きいほど材料は硬いと考えられます．一方，タフネスは壊れるまでの力と伸びを合わせて評価する指標です．見た目には似た二つの透明なプラスチックでも，この試験を行うと，その力学的な性格の違いがはっきり現れます．

この考え方をさらに進め，主鎖に「イオン相互作用」を組み込んだガラス状高分子の研究にも取り組みました．ガラス状高分子とは，分子が結晶のように規則正しく並んでいるわけではないものの，分子鎖の動きが凍ったように遅くなり，硬い固体になっている高分子です．アクリル板など，身の回りの透明で硬いプラスチックの多くがこの状態にあります．ここに強い結びつきを加えれば，さらに丈夫にできるのではないかと考えました．そこで，ポリマーの主鎖にカルボン酸基を導入し，有機化合物からなる塩基で中和して，プラスとマイナスの電荷をもつ部分をつくりました．マイナスの電荷をもつ主鎖側のイオンと対になり，電気的なつり合いをとるプラスイオンを「対イオン」と呼びます．異なる電荷どうしは電気的な力で強く引き合うため，イオン相互作用は高分子鎖どうしを結びつける，いわば分子レベルの「留め具」として働きます．しかし，留め具が強すぎると，今度は高分子鎖がほとんど動けなくなり，硬いけれど衝撃で割れやすい材料になってしまいます．ここでも重要なのは，単に結合を強くすることではなく，結合の強さを適切に調整することでした．「ガラス状」という言葉から窓ガラスそのものを思い浮かべるかもしれませんが，ここでは化学組成ではなく，分子の動き方を表しています．高分子鎖は温度が高いと動きやすく，温度を下げるとだんだん動きにくくなります．そして，ある温度より低くなると分子鎖の動きが急に遅くなり，硬い状態になります．この変化が起こる温度を「ガラス転移温度」と呼びます．普段使う温度がガラス転移温度より十分低ければ，その高分子は硬いガラス状材料として振る舞います．逆に，分子鎖を動きやすくしすぎれば柔らかくなってしまいます．したがって，硬さを保ちながら壊れにくくするには，分子鎖を完全に固定するのでも自由に動かすのでもなく，必要なときだけ少し動ける状態をつくることが鍵になります．

そこで，側鎖を使ってイオン同士の距離を少し広げる戦略をとりました【図 3】．プラスとマイナスの電荷が引き合う力は「クーロン力」と呼ばれ，距離が離れるほど急激に弱くなります．教科書では，点電荷どうしのクーロン力は距離の二乗に反比例すると習います．つまり，イオンをほんの少し離すだけでも，強すぎる引力を弱められる可能性があります．さらに，有機塩基の分子の大きさを変えることで，対イオンの周囲の空間的な混み具合も調節しました．実際に，対イオンの大きさを系統的に変えて力学試験を行うと，ほどよくかさ高いトリヘプチルアミンを用いたときに，硬さを示す弾性率をほぼ保ったまま，粘り強さが最も高くなることが分かりました．小さすぎる対イオンではイオン同士が近づきすぎて相互作用が強くなりすぎ，一方で，かさ高すぎても期待した効果は小さくなりました．つまり，材料を丈夫にするためには「できるだけ強い結合」をつくればよいのではなく，高分子鎖が少し動ける余地を残した「ちょうどよい」相互作用をつくることが重要だったのです．この結果を考えるとき，分子の世界では「強いほどよい」とは限らないことが分かります．例えば，たくさんの人が手をつないで一列に並んでいる様子を想像してください．全員が



【図 3】 イオン相互作用を組み込んだ櫛型ポリマー

絶対に手を離さなければ列は固く保たれますが，大きな力が加わったときには，その力を逃がすことができません．一方，力が加わった場所で一時的に手が離れ，別の場所でつなぎ直せるなら，全体の形を変えながら力を受け流すことができます．高分子中のイオン相互作用も，これに少し似ています．結びつきが材料の形を保つ一方で，高分子鎖が動く余地が残っていることが，硬さと粘り強さを両立させるために重要だと考えています．

おわりに

ここまで紹介した研究から，分子の「かたち」――枝分かれのさせ方，主鎖と側鎖への役割の分け方，さらにイオン結合に使う対イオンの選び方――を少し変えるだけで，プラスチックの「かたさ」と「タフネス」のトレードオフを乗り越えられる可能性が見えてきました．高分子材料の面白さは，原料の種類を大きく変えなくても，分子がどのようにつながり，どの距離で，どの強さで互いに作用するかを設計することで，目に見える材料の性質を大きく変えられるところにあります．今後は，こうした知見を一つ一つ整理し，「このような分子構造なら，このような硬さや粘り強さになる」と予測できる分子設計ルールとしてまとめたいと考えています．そして，特定のポリマーだけでなく，身の回りのさまざまなプラスチックに応用できる形へ発展させることが目標です．軽くて丈夫な材料が実現すれば，自動車や航空機などの軽量化，省資源化，製品の長寿命化にもつながり，持続可能な社会の実現に貢献できます．高校生の皆さんが，普段何気なく触れているペットボトルや袋，透明な板の中にも，目には見えない分子レベルの「かたち」の工夫が詰まっていることに興味をもち，材料科学の世界に一歩踏み出すきっかけになれば幸いです．材料研究では，狙ったとおりの結果だけが得られるわけではありません．今回の櫛型ポリウレタンでも，当初は「枝分かれを増やせば柔らかくなる」というポリエチレンの例から考えると，硬さが増す結果は必ずしも予想できませんでした．予想と異なる結果が出たときに，「なぜそうなったのか」を分子構造まで戻って考えることで，新しい設計の考え方が見つかります．身近な材料を見て「なぜこの容器は硬いのに，この袋は柔らかいのだろう」「同じプラスチックなのに，なぜ性質が違うのだろう」と疑問をもつことも，材料科学の出発点です．高校で学ぶ化学結合，分子間力，電気，力学といった知識は，こうした材料の性質を理解するためにつながっています．教科書で別々に見える内容が，実際の材料の中では同時に働いていることも，この分野の面白さの一つです．

参考文献

1) Daisuke Aoki, Hiroaki Yoshida, Hiroharu Ajiro *Macromolecules* **2024**, *57*(2), 640–651.
2) Daisuke Aoki, Kento Yasuda, Koji Arimitsu *ACS Macro Lett.* **2023**, *12*(4), 462–467.
3) Daisuke Aoki, Kento Yasuda, Kotaro Uchiyama, Koji Arimitsu *Polym. J.* **2025**, *57*(11), 1195–1205.