



談話室

SF映画に魅せられた変幻自在な材料の探究

岡 美奈実・本多 智*

SF映画には、姿かたちが自在に変化するキャラクターがしばしば登場する。彼らのような変幻自在な機能を人工物で創り上げたい！筆者の当初の“思い”のままに述べるならば、ターミネーター2に登場するT-1000を再現したい！本稿では、このようなSF映画のキャラクターに魅せられて始めたわたしたちの研究を紹介したい。

姿かたちの変わる物質は、実は身の回りに多く存在する。たとえば、多くの物質は熱によって成形・加工される。また、1990年に報告された光誘起相転移¹⁾を応用して融解・結晶化する物質も近年盛んに報告されている^{2,3)}。最近では、高分子側鎖に光応答性基を導入し、光刺激で粘弾性を変化させる研究も登場した⁴⁾。熱刺激には材料全体に均一に及ぶ利点があるが、局所的に及ぼすことは苦手である。一方、光刺激には狙ったタイミングで狙った場所のみに及ぼせる時空間的局所性がある。このような光刺激の有効利用は、T-1000のような変幻自在な物質を創出する鍵と言えよう。さらに、古くから知られる物質の流動化・非流動化現象にゾル-ゲル転移もある。このように、外部刺激によって姿かたちが変化する物質は多岐にわたるが、①溶媒成分を含まず、②時空間局所的かつ自在に粘弾性が変化し、さらに③思い通りの物性を賦与することも容易な方法論・物質はこれまでなかった。

わたしたちの研究は一つの簡単な疑問に答えるところから始まった。その疑問は「同じような組成であるにも関わらず粘弾性が異なる身近な物質は何であろうか」というものである。答えは簡単に見つかった。有機・高分子合成研究では、シリコンオイルのバスで反応溶液の入ったガラス器具を加熱することがある。また、そのガラス器具のすりにはシリコングリースを塗ることもある。ガラス器具に蓋をする際にシリコン樹脂の栓を使うこともあるだろう。これらは、シロキサン連鎖(Si-O-Si)からなる、よく似たシリコン材料でありながら、分子鎖が網目を形成しているか否かで液体であったり固体であったりと粘弾性が異なる。そもそもガラス器具そのものもシロキサン連鎖からなる網目状物質である。このような網目構造を意図したタイミングで自在に切断・再生することができれば、溶媒を含まずともオイルや樹脂のように変幻自在に振る舞う物質となるかもしれない。また、自然界に目を向けると網目の切断と再生を巧

みに利用して流動化・非流動化する生物もいる。すなわち、ある種のナマコは海水から取り出されて力学的刺激を受けると液状化する。この変化は可逆的で、いったん液状化しても海水に戻すとまた元に戻る。そのメカニズムは、タンパク質によるコラーゲン繊維の架橋・解架橋に基づく本川らによって説明された⁵⁾。このように、網目の切断・再生は長い進化の過程で生物が獲得した機能でもあり、物質の粘弾性を操る合理的な方法論と言っても過言ではないだろう。これがわたしたちの研究における開始当初の作業仮設であった。

具体的な研究の話に移りたい。わたしたちは、網目を切断・再生する仕掛けとしてヘキサアリアルビイミダゾール(HABI)の光反応に着目した⁶⁾。HABIに光を照射すると結合が開裂して一対のトリフェニルイミダゾリルラジカル(TPIR)となり、照射をやめるとTPIR同士は再結合してHABIに戻る(図1a)。そこで、HABIを結合切断・再生の仕掛けとしてシリコン材料のひとつであるポリジメチルシロキサン(PDMS)に組み込み、分子鎖中にHABIを有する網目状PDMSを合成した(図1b左)。この網目状PDMSにUVを照射すると、網目が切断されて分岐状PDMSを生成し、流動すると構想し

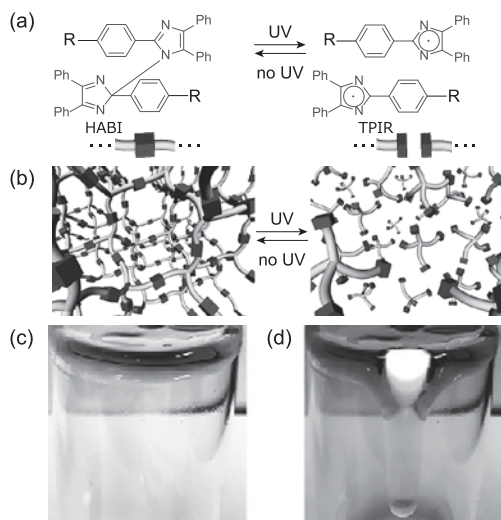


図1. (a) HABIの光反応および(b) 光照射による網目の切断と再生のイメージ図。(c) 網目状PDMSをいれて逆さにしたバイアルおよび(d) UVの照射された部分のみが流れ落ちている中の写真。

* 著者紹介 東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻(助教) E-mail: c-honda@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

た(図1b右). 実際に網目状PDMSをバイアルに入れて倒立させ(図1c), その一部分に365 nmの光を照射すると照射部位のみが流れ始めた(図1d). また, その後に照射をやめるとそのままの状態でも固まった⁷⁾. すなわち, 光刺激に伴う網目の切断と再生によって, 溶媒成分を含まず, 温度変化もなく, 意図した部分のみをピンポイントで流動化・非流動化させることに成功したのである. このコンセプトをPDMSによって確立できた意義は大きく, 側鎖の異なるさまざまなシリコン材料にこれを適用することで物性を思い通りに改変する道も拓かれたのである.

さて, 光刺激による網目の切断・再生に伴って網目状PDMSは流動化・非流動化することが分かった. 一方, 私たちのコンセプトに従えば, 液体状態を維持したまま, 光刺激を与えた部分のみ流動性が変わる液状物質も創り出せると考えた. SF映画アビスに登場する未知の生命体のように振る舞う物質が想起されたのだが, 少々元ネタが古いだろうか. 具体的には, 網目ではなく一本の高分子を切断・再生すればよいと考え, ごく最近, わたしたちは主鎖中にHABIを持つ環状PDMSを合成した. 一般に網目状高分子は溶媒に溶解する代わりに膨潤するため, スペクトル測定を通じた同定が困難となることが多く, 前述の網目状PDMSも例外ではなかった. それに対して, 環状PDMSの切断と再生を通じて生成する高分子種は明確であり, HABIの光反応と高分子種の変化をスペクトル測定によって精密に追跡にできた. すなわち, 環状PDMSにUVを照射すると, 最小単位の直鎖状PDMSにまで初期化され, 続いて環化と鎖延長を繰り返してさまざまなサイズの環状PDMSに再生することが分かった(図2a)⁸⁾. わたしたちは現在, 高分子鎖を切断して初期化するこの手法をT-rex (Topology-reset execution)と呼んでいる. 得られた環状PDMSは液状で, UVを照射するとTPIRが生成して鮮やかに色が変わる(図2b). さらに, この変化における粘弾性を調べたところ, 固体または液体らしさを表す指標である損失正接がUVの照射に伴って一瞬にして約4倍に増大し, UVの照射をやめると数分で元に戻ることが分かった. この変化は, ドロドロなオイル状の液体がUV照射によって一瞬にしてサラサラになり, UVを消すと元に戻ることに対応し, これを何度も繰り返すことができた.

このように, 高分子鎖の切断・再生を通じて時空間局

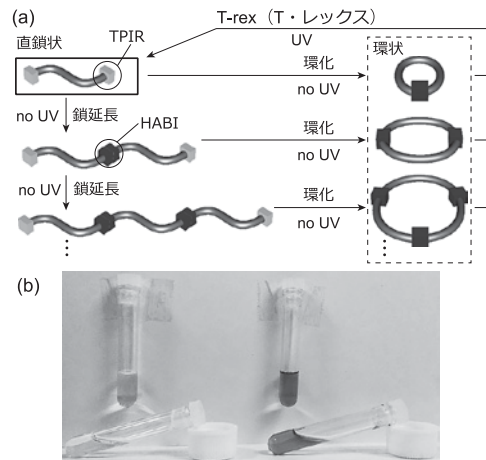


図2. (a) T-rexのコンセプトのイメージ図および(b) 市販のPDMSと環状PDMSにUV照射した直後の試料の写真.

所的に粘弾性を変化させられる物質開発にすでに成功しており, SF映画に登場する変幻自在なキャラクターの実現も夢の話ではなくなっている。今後は, こうした物質をいかにロボットやアンドロイドに応用するか, すなわちソフトロボティクス分野との融合が鍵になる. その際, 溶媒成分が蒸発してミミズのように干からびることもなければ, 水やイオン成分を含むゲルのように回路がショートして焼けてしまうこともないT-rexのコンセプトは大きな優位性を持つと確信している. 最後に, 見事に変幻自在なアンドロイドが創出された未来は, 彼らが人類侵略など考えず世のため人のために尽くしてくれるものであることを期待したい.

文 献

- 1) Koshihara, S. *et al.*: *Phys. Rev. B*, **42**, 6853 (1990).
- 2) Hoshino, M. *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 9158 (2014).
- 3) Akiyama, H. and Yoshida, M.: *Adv. Mater.*, **24**, 2353 (2012).
- 4) Zhou, H. *et al.*: *Nat. Chem.*, **9**, 145 (2017).
- 5) Takehana, Y. *et al.*: *PLOS ONE*, **9**, e85644 (2014).
- 6) Hayashi, T. and Maeda, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 565 (1960).
- 7) Honda, S. and Toyota, T.: *Nat. Commun.*, **8**, 502 (2017).
- 8) Honda, S. *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 144 (2019).

