

業績

Preparation of Agarose Xerogel Nanoparticles by Solvent Evaporation from Water Nanodroplets

[*Polymer Journal*, 53, 815 (2021)]



ふくい ゆうか
福井有香

慶應義塾大学理工学部応用化学科・専任講師 (博士 (工学))

近年、プラスチック問題の解決および脱炭素社会の実現に向けて、さまざまな分野において、石油由来材料から生物資源由来の素材 (グリーン素材) への転換が急務となっている。塗料、接着剤、コーティング剤、樹脂改質剤、化粧品などに用いられる高分子微粒子についても、バイオマスポリマーからなる微粒子 (グリーン微粒子) への変換が進められている。その際に、粒径、形状、内部構造の制御とともに、柔軟性、耐溶剤性、成膜性、接着性、光学特性など合成微粒子が有していた物性をグリーン微粒子に具備させることが重要である。

これまで高分子微粒子は、懸濁重合、乳化重合、ソープフリー乳化重合、分散重合、沈殿重合、ミニエマルジョン重合などモノマーを重合することで作製されてきた。この中でミニエマルジョン重合は、モノマー滴を界面活性剤とコストabilizerの共存下で強制攪拌することにより、ナノサイズのモノマー滴を安定に分散させ、そのまま重合することで微粒子とする方法である。福井有香氏は、油中に水が分散したwater-in-oil (W/O) 型ミニエマルジョンにおいて、ナノサイズの水滴 (ナノ水滴) を反応場として捉え、重合反応だけでなくゲル化、ミネラル化などの反応を行うことで、種々のハイブリッド微粒子の作製を行ってきた。

本論文では、バイオマスポリマーを含むナノ水滴が分散したW/O型ミニエマルジョンを作製し、そのナノ水滴内においてバイオマスポリマーのゲル化と固化を行うことでグリーン微粒子の創製を行った。この際、水分蒸発時の温度と圧力を調節することで、微粒子の粒径・形状、内部構造、耐水性など物性の制御を可能にする手法 (液中乾燥法) を開発した。

バイオマスポリマーとして、植物系バイオマスであるアガロースを選択した。アガロースは寒天の主要多糖成分であり、高温で溶解し、低温でゲル化する性質を有している。そこで、50℃でゾル状態のアガロース水溶液 (水相) を、ジメチコン系界面活性剤を含んだシリコーン (油相) に加えて、超音波を照射することで、W/O型ミニエマルジョンを作製した。次に、温度を25℃まで低下させてアガロースのゲル化を行い、ナノ水滴内でゲル化したアガロース微粒子 (ヒドロゲル

微粒子、AgarH) を作製した。この際、アガロース濃度や界面活性剤濃度によってナノ水滴のサイズを調節することができ、約160~400 nmの範囲で粒径を制御することができた。次に、温度と圧力を変化させて、AgarHから水分を蒸発させることで、乾燥アガロース微粒子 (キセロゲル微粒子、AgarX) を作製した。得られた微粒子については、動的光散乱法による粒径測定に加えて、FT-IRによってH₂O由来の赤外吸収を測定することでナノ水滴内から水分が蒸発する過程を追跡した。その結果、水の蒸発にともなってAgarHが収縮することがわかった。この際、温度と圧力によって蒸発速度の調節を行うことで、AgarXの形態と微細構造を調節できることがわかった。透過型電子顕微鏡による観察から、水の沸点以下の条件 (温度と圧力で調節) では水分蒸発は緩やかに進み、中実構造のAgarXが得られた。一方、水の沸騰する条件ではAgarXの構造は中空へと変化した。この条件ではバイオポリマーの流動性が低く、沸騰によって生じた気泡が微粒子内にトラップされたためだと考えている。また、X線回折 (XRD) による結晶構造解析より、AgarHと比較して、AgarXの結晶性が高いことがわかった。このことから、液中乾燥によってアガロースの緻密 (結晶) 化が促進されることがわかった。次に、各種粒子を水中に分散させたところ、AgarHは高温で溶解したが、AgarXは溶解しないことがわかった。AgarXではアガロース鎖の緻密化と構造化が促進されており、それによって耐水性が向上したと考えている。

このように、ナノ水滴という制限場での液中乾燥によってグリーン微粒子のサイズと内部構造の制御が可能であり、溶解性の調節、物質の放出制御など機能発現につながることを実証した。このミニエマルジョン技術を利用したナノ粒子作製は、種々のバイオマスポリマーにも適用可能であると考えられる。それによって、グリーン素材由来の新しい物性と機能の創出が大いに期待できる。以上から、本論文の内容は*Polymer Journal* 論文賞-日本ゼオン賞に値するものとして認められた。

業績

Simple Preparation, Properties, and Functions of Vitriimer-like Polyacrylate Elastomers Using Trans-N-alkylation Bond Exchange

[*Polymer Journal*, 53, 835 (2021)]



はやし みきひろ
林 幹大

名古屋工業大学大学院工学専攻生命・応用化学系プログラム・助教 (博士 (工学))

架橋という手法は、高分子鎖間を連結し三次元網目を形成させる手法である。架橋により、高分子材料の熱特性・力学特性・耐溶媒性など、さまざまな性質が改質／向上される。19世紀の加硫反応の発見以降 (C. Goodyear)、ゴム (エラストマー) や熱硬化性樹脂などとして、現代生活において架橋材料は広く活用されるようになってきている。これら汎用架橋材料の欠点は、再成形加工性やリサイクル性が乏しいという点である。これは、従来の架橋材料の網目構造が共有結合性架橋により形成されているためである。共有結合性架橋点は不可逆であり、一度架橋反応を施した材料は、軟化や溶解することはない。来るべき石油枯渇問題への対策として、「限られた資源の有効活用」に関する社会的要請が急速に高まっており、汎用架橋樹脂の諸問題に対する解決策の確立は急務である。このような背景から、最近では、「結合の解離を経ない」結合交換機構を有する常結合性動的共有結合 (associative dynamic covalent bond) が網目構造に組み込まれたビトリマー材料が、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の両長所が組み合わせられた機能性架橋樹脂として注目されている。

ビトリマーコンセプトの実用応用を実現するためには、分子骨格の多様化および結合交換特性の制御法確立が重要である。林 幹大氏は、汎用高分子材料であるアクリルゴム (アクリル架橋樹脂) に関して、結合交換性動的共有結合を利用した多機能化を行った。合成的観点として特筆すべきは、架橋性官能基であるピリジン基を側鎖にランダムに含む新規アクリレートポリマーの合成手法を確立した点である。具体的には、4-ヒドロキシブチルアクリレート (4HBA) とエチルアクリレート (EA) の共重合により水酸基をランダムに含む共重合体を得たのち、水酸基に対するエステル化反応を介してピリジン基を導入した。ビニルピリジンとアクリレートの単純な共重合では、ラジカル反応性比の違いからピリジン基分布が不均一な共重合体が生成してしまうが、本方法では4HBAとEAの両ラジカル反応性比がほぼ1であるため、最終的にピリジン基がランダムに

含まれる共重合体を得られる。得られたアクリルポリマーは、ジブromo化合物を架橋剤として、加熱下でのピリジン4級化反応により架橋可能であった。温度変調クリーブ試験では、約120℃より高温において軟化挙動を示した。ガラス転移温度は約0℃、分解温度は約250℃であったため、この軟化は一般的な熱的性質ではない。120℃以上での応力緩和試験では、架橋試料にもかかわらず著しい応力緩和が観られていた。これらの結果から、4級化ピリジン結合は、高温領域 (120℃以上) においてアルキル交換反応に基づく結合交換特性を発現することを見いだした。なお、既報のビトリマーの多くでは結合交換活性化触媒の添加が必要であるが、本結合交換機構では触媒添加は不要であった。また、応力緩和のデータでは、160℃において約1,000秒で完全緩和しており、この緩和時間は既報材料と比較して著しく短い。このような結合交換能にちなみ、再成形加工・熱プレスを用いた細断試料のリサイクルなどの有用機能が比較的短時間スケールで発現した (約1時間のプロセス)。さらに、ブromo基やアミノ基を含む低分子溶媒中で加熱すると、樹脂中の4級化ピリジン結合と低分子化合物との交換反応が進行し、完全に溶解するというケミカルリサイクル性も示した。

このように、本論文では、結合交換性樹脂の分子設計の拡張および新規サステイナブル材料の創製を達成した。本分子設計の合成的利点は、上述のように、「①リビング重合が利用可能・②アクリルモノマーが重合可能・③結合交換架橋性官能基が所望の割合で導入可能」という点であった。そのため、将来的な発展として、結合交換特性 (結合交換活性化温度や結合交換の時間スケール) に関して、絡み合いの影響・ガラス転移温度の影響・架橋密度の影響などの精査が可能となり、結合交換樹脂の結合交換特性の制御指針の確立も期待できる。以上の理由から、本論文の内容は *Polymer Journal* 論文賞-日本ゼオン賞に値するものとして認められた。

業績

Quantitative Analysis of Stereoscopic Molecular Orientations in Thermally Reactive and Heterogeneous Noncrystalline Thin Films via Variable-temperature Infrared pMAIRS and GI-XRD

[Polymer Journal, 53, 603 (2021)]

いしげりょうへい
石毛亮平

東京工業大学物質理工学院応用化学系・准教授 (博士 (工学))

近年、各種のフレキシブルデバイス開発に向けた機能性有機・高分子薄膜の研究が活発化しているが、その物性は化学構造のみならず、薄膜中の階層的な高次構造 (分子鎖配向、分子鎖形態、相分離など) に強く依存する。高次構造制御に基づく機能性向上の観点から、薄膜中の高次構造を簡易かつ精密に定量分析可能とする手法の確立が強く望まれている。たとえば、折り曲げが可能な太陽電池や電界発光素子などに利用される有機半導体薄膜の研究では、微小角入射 X 線回折 (GI-XRD) 法ないし分光エリプソメトリー (SE) 法がよく用いられ、これらを構造解析に適用した論文は、2018 年以降でも各々約 2,700、約 1,000 件が報告されている (Google Scholar より)。また可溶性前駆体を活用して難溶性の芳香族分子を湿式製膜する手法も発展しつつあり、このような反応にともなって多成分となる系では高い官能基選択性を有する赤外分光法が有効となる。最近では基板上の薄膜 (膜厚 500 nm 未満) の面内と面外方向のスペクトルを同一縦軸スケールにて同時に取得できる偏光多角入射分解分光 (VT-pMAIRS) 法が市販のフーリエ変換赤外分光光度計にて実施可能になっている。

石毛亮平氏は、この pMAIRS 法に温度制御機構を組み合わせ、広い温度域 (室温 - 260°C) にわたってスペクトルが得られる温度可変 (VT) -pMAIRS 法を開発し、化学反応により組成が変化する複雑な過程において薄膜中の各成分の反応率、配向を精密評価する手法を開拓してきた。本論文では、結合異性を制御した直線性の高いポリアミド酸エステル (PAE) の薄膜が熱処理により側鎖アルコール基を脱離しつつポリイミド (PI) へと転化する過程に対して、VT-pMAIRS、SE、GI-XRD 法を融合した解析手法を適用し、その階層的な秩序構造を解明している。PI の一般的な前駆体であるポリアミド酸は異性体のランダム共重合体と見なせるのに対し、PAE は結合異性が制御された単独重合体であるため、化学反応性 (イミド化) と高次構造の相関検討に好適な系である。まず VT-pMAIRS 法に基づく配向解析より、面内配向性 ($|S|$, $0 < |S| < 0.5$) が低い PI が先に生成し、その後 $|S|$ が高い PI が生成することで膜全体の $|S|$ が増加する現象を見いだした。本法は面内・面外の両スペクトルの吸収強度の総和が配向に依存せず濃度だけに依存する

不変量になることを利用することで各成分の $|S|$ を個別に評価できる、従来法と一線を画した pMAIRS 法ならではの解析手法である。さらに GI-XRD 法に基づき評価した PI 膜の $|S|$ は pMAIRS 法から評価した $|S|$ に比べ 2 倍程度大きい値となった。GI-XRD 法では異方性散乱を選択的に取得・解析する一方で、VT-pMAIRS 法では膜全体の官能基の平均配向を捉えるため、両方法から評価した $|S|$ の不一致は PI 膜中に配向秩序領域 (ガラス化した液晶) と無配向非晶領域が混在することを示す。すなわち VT-pMAIRS 法で見いだされた $|S|$ の挙動は、PAE 薄膜中に配向秩序領域、無配向非晶領域が混在し、自由体積がより大きく $|S|$ の小さい後者から先に PI が生じ、その後で高配向の PAE が PI に転化した結果である。

また SE 法では平均屈折率 n_{av} ならびに面内・面外の複屈折 Δn を計測し、 Δn を密度汎関数法に基づき計算される固有複屈折 Δn^0 と比較することによって ($\Delta n = \Delta n^0 \cdot S$)、 $|S|$ を評価できる。PAE の側鎖長の増加とともに n_{av} が減少する一方で Δn は増加し、側鎖炭素数が 8 以上の PAE に至っては PI へ転化後に $|S|$ が 0.5 を上回る結果となった。この過大に評価された $|S|$ は PI の分子分極率以外の因子が Δn に寄与すること、すなわち構造複屈折の発現を意味する。配向した PAE 鎖の周囲に張り出した側鎖基が占有する棒状ないし板状の異方的な空間は、イミド化による側鎖の脱離後も閉塞せずに異方的な微細孔として PI 薄膜中に残存し、構造複屈折をもたらすと考えられる。この微細孔の生成機構により側鎖長増加による n_{av} の減少 (体積の減少) も合理的に説明される。以上より、PAE から生成する PI 薄膜は無配向非晶と配向秩序領域が約 1:1 の比で混在し、さらに後者の中に異方的な微細孔が分子鎖と平行に配向して存在する複雑な階層的な高次構造が形成されることを解明した。

本論文は既往の GI-XRD、SE 法に基づく構造解析の特性と限界を示しつつ、VT-pMAIRS をこれらと融合した配向評価法に基づいて明確な結晶を形成しない高分子薄膜における階層的な高次構造の定量解析法を確立した点において高く評価でき、本解析はあらゆる機能性高分子薄膜の研究の迅速化に大きく貢献しうる。以上より、本論文の内容は Polymer Journal 論文賞 - 日本ゼオン賞に値するものと認められた。

業績

Polymers of Lignin-sourced Components as a Facile Chemical Integrant for the Passerini Three-component Reaction

[*Polymer Journal*, 53, 523 (2021)]



かくちりょうへい
覚知亮平

群馬大学理工学府・助教(博士(工学))

現在、持続成長可能性 (SDGs) の観点を考慮した材料科学の発展が強く望まれている。とりわけ、生物由来原料として木質系バイオマスの化学的活用が重要課題として認識されているが、その構造複雑さから、化学的活用は立ち遅れているのが実情である。覚知亮平氏は木質系バイオマスであるリグノセルロースの構成に着目し、その化学的特徴を活用することで、完全バイオ由来材料の創成を提案した。ここで、リグノセルロースの主要成分は、芳香族ポリマーであるリグニン、ならびに多糖であるセルロースおよびヘミセルロースの三種類である。このうち、リグニンは芳香族アルデヒドであるバニリンおよびシリンガアルデヒドに分解可能であることが知られている。これらのリグニン誘導体は高反応性のアルデヒド基を有しているため、さまざまな化学変換に活用可能である。一方、セルロースは歴史的にも重要な膜材料である。このため、膜材料であるセルロースの表面にリグニン分解物を固定できれば、リグノセルロースの化学構造を人工的に組み替えられる。さらに、得られるバイオ由来有機ハイブリッド材料の膜表面にはバイオ由来アルデヒド基が存在することから、多成分連結反応などのさまざまな有機反応による表面修飾反応が可能となる。このような特徴を利用すれば、バイオマス由来であり、かつ任意の機能性を付与可能な有機ハイブリッド材料が合成可能になると期待される。実際に、アルデヒド基を有する反応性高分子としてポリメタクリルバニリン (PMV) を、放射線グラフト重合を用いることでセルロース膜に固定化することに成功している (Cell-g-PMV)。さらに、アルデヒド、アミン、亜リン酸エステル間の反応である Kabachnik-Fields 3 成分連結反応 (KF-3CR) が Cell-g-PMV の表面で進行することを明らかにし、新しい材料科学の可能性を示した。しかしながら、KF-3CR の反応剤は自然界に存在しがたいことから、よりグリーン度の高い方法論の提案が求められていた。

そこで、本論文では、Cell-g-PMV の表面修飾反応においても、バイオ由来試剤のみを利用可能な新しい反応系の構築を行った。具体的には、カルボン酸およびアミンがさまざまなバイオプロセスで生産されることに着目し、多成分連結反応として Passerini 3 成分反応

(Passerini-3CR) を試みた。この Passerini-3CR は、アルデヒド、カルボン酸、およびイソシアニド間の反応であるが、カルボン酸は天然から豊富に入手可能であり、さらにイソシアニドは同じく天然から豊富に入手できるアミンから簡単に合成可能である。これまで、PMV の Passerini-3CR に対する反応性は、溶液中および物質表面上で詳細に検討されていなかったため、本論文ではこの点を検討した。はじめに、溶液相での PMV の Passerini-3CR を行った。PMV の Passerini-3CR について、1-adamantyl isocyanide と 1-hexanoic acid をモデル反応物とし、高分子反応の速度論的解析を行った。アルデヒド初期濃度 ($[\text{CHO}]_0$) を 0.63 mol L^{-1} 、 $[\text{CHO}]_0 / \text{イソシアニド初期濃度 } ([\text{NC}]_0) / \text{カルボン酸初期濃度 } ([\text{COOH}]_0)$ の比率を 1/3/3 として、 CHCl_3 中、 50°C で PMV を反応させた。この結果、PMV のアルデヒド転化率は、反応開始直後から 2 時間で約 80% に達し、高分子反応にも十分に適用可能であることを明らかにした。さらに、反応溶媒の極性が高分子反応に与える影響を評価したところ、DMSO などの高極性溶媒中では、Passerini-3CR の反応効率が著しく低下することが判明した。以上、バイオ由来ポリマーである PMV は、非極性溶媒中で Passerini-3CR による高分子反応を行うことが可能であり、最適条件下で PMV の側鎖アルデヒドを対応する α -アシルオキシアミドに 90% 以上の転化率で変換できることを明らかにした。さらに、PMV の高い反応性を利用して、Cell-g-PMV の固体表面上での修飾反応を行った。この際、グリーン度向上のため、アミノ酸由来のカルボン酸ならびにイソシアニドを反応試剤として用いることで、膜材料、グラフト成分、そして表面修飾剤のすべてがバイオ由来となる反応系を検討した。その結果、Cell-g-PMV の膜表面にアミノ酸由来成分が縮合し、完全バイオ由来の膜材料を創出することに成功した。

このように、バイオマス由来材料のもつ化学的特徴が多成分連結反応と高い親和性を示すことを利用して、新しい高分子合成ならびに材料創製が達成できることを実証した。以上から、本論文の内容は *Polymer Journal* 論文賞-日本ゼオン賞に値するものとして認められた。