

業績

Formation of Shish-like Fibril Crystals from the Melt of Blends of Cyclic and Linear Polyethylene under Shear Flow

[Polymer Journal, 54, 913 (2022)]


 こばやしけいこ
 小林慧子

岡山大学大学院環境生命科学研究科環境科学専攻 (博士 (工学))

近年求められている高性能・高機能な高分子材料を創製するためには、その材料物性に影響を及ぼす分子鎖の配列状態の理解が必要不可欠である。とくに高分子材料の多くは半結晶性であり、流動場を経て成型されることが多いため、融液中で分子鎖がどのような形態をとり、核生成・成長過程を経て、どのように配列しながら結晶高次構造を構築していくのかを明らかにすることが重要である。高分子は長い鎖状分子であるため、分子鎖の配列は分子鎖の絡み合いが果たす役割と深く関係している。たとえば、融液に流動を印加すると、分子鎖の絡み合いを起点として伸長した配向融液を形成し、そこから核が生成する。その後結晶が成長することから、流動によって融液中の分子鎖の配向が変化することで、さまざまなモルホロジーが発現することが知られている。一方で、絡み合いが結晶化を抑制することはこれまでに多くの報告がある。このように分子鎖の絡み合いは結晶化に大きな影響を及ぼすが、絡み合いがどのように流動場結晶化に影響を及ぼすか、未だ不明な点が多く残されている。

小林慧子さんは、絡み合い種類が結晶化に及ぼす影響について直接アプローチできる環状高分子に着目し、自身で調製した環状ポリエチレン (C-PE) および直鎖状ポリエチレン (L-PE) を用いて、それらのトポロジ的な違いが結晶化に及ぼす影響について研究を実施してきた。修飾型 Grubbs 触媒を用いた環状大重合とその後水素化反応で調製された C-PE を用いることで、分子鎖末端が存在しないため解けやすい絡み合いしか形成できず、形成できる絡み合い種類に制限があるという特徴をもつポリエチレンを、結晶化研究の主たるツールとして利用することに成功した。

受賞対象となった論文では、流動場結晶化において、異なるトポロジーをもつ C-PE と L-PE をブレンドしたサンプルの shish 状繊維状結晶の生成に及ぼす絡み合いの影響を研究した。これまでの受賞者らの研究で、高分子量の C-PE と L-PE 単体は同様の形態である bundle 核を形成するが、C-PE の shish 状繊維状結晶は L-PE のそれよりも生成しにくいことが示された。さらに、C-PE に L-PE を少量ブレンドすることにより、C-PE の shish 状繊維状結晶の生成が大幅に促進されることも示されたことから、C-PE と L-PE が形成する新奇な絡み合いが shish 状繊維状

結晶の形成に大きな影響を及ぼしていると考えられた。本論文ではこの研究を発展させ、環状高分子と直鎖状高分子が形成する新奇な絡み合いに着目し、それが shish 状繊維状結晶形成にどのように影響するのかを検証した。高分子量 C-PE に添加する L-PE の分子量を変化させたブレンド系、および異なる分子量の C-PE に低分子量の L-PE を添加したブレンド系を検証することで、分子鎖の絡み合い状態を変化させ、C-PE と L-PE との絡み合いが流動場結晶化に及ぼす影響を解明した。

それぞれのブレンド系において、L-PE 添加量を変えながら shish 状繊維状結晶の生成速度を測定したところ、高分子量 C-PE に対して添加する L-PE の分子量を変化させた系、異なる分子量の C-PE に対して低分子量の L-PE を添加した系ともに、ある L-PE 添加量において shish 状繊維状結晶の生成速度に極大値をもつことがわかった。どちらの系においても C-PE の分子量は十分大きいので、それ単体で配向融液を形成するのに十分な絡み合い密度があると考えられる。L-PE 添加量が増加すると系中の絡み合い密度が増加するため、配向融液形成はより促進されると同時に、結晶化もより強く抑制される。したがって、配向融液形成の促進効果が優れた L-PE の添加量までは、shish 状繊維状結晶の生成が促進され、結晶化そのものの抑制効果が優位になる L-PE の添加量では、shish 状繊維状結晶の生成が抑制されると考えられた。

以上のように本論文では、トポロジーの異なる環状と直鎖状高分子のブレンド系の流動場結晶化における絡み合い影響について研究し、C-PE と L-PE のブレンドサンプルにおける shish 状繊維状結晶の生成は配向融液促進効果と結晶化抑制効果の競合効果によって決定されることを見いだした。本論文は従来ほぼ報告例のなかった環状と直鎖状高分子のブレンド系の流動場結晶化の実験的研究に取り組んだだけでも斬新であるが、流動場結晶化研究で長年議論されてきた shish 状繊維状結晶の生成に及ぼす絡み合いの役割を明確にしたところにきわめて高い価値がある。本研究の成果は、絡み合いをキーワードにしたさまざまな高分子材料の加工に応用できると期待される。よって本論文は科学的にも産業的にも重要な意義をもっているため、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

Effect of Bisphenols on the Electrical Conductivity and Structure of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrene sulfonate)

[Polymer Journal, 54, 707 (2022)]


 もりや もりむね
 守谷 (森棟) せいら

中部大学工学部応用化学科 講師 (博士 (工学))

導電性の高い酸化インジウムスズは、高導電性および高透明性を有することからスマートフォンのタッチパネルなどに多く用いられている。しかしながら、柔軟性が低いため、近年需要が高まるフレキシブルディスプレイやウェアラブルディスプレイなどの次世代機器の用途には適していない。そこで、導電性高分子「(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(4-スチレンスルホン酸) (PEDOT:PSS)」が注目を集めている。PEDOT:PSSは、カチオン性のPEDOTとアニオン性のPSSが静電引力によりポリイオンコンプレックスを形成し、これがミセルとなって水分散の状態を得られる。したがって、加工性の高さも魅力の一つである。ただし、PEDOTの周囲に絶縁性のPSSが存在することから、PEDOT:PSSの導電性は0.1~1 S/cm程度と低い値に留まっていた。近年、PEDOT:PSSにエチレングリコールやジメチルスルホキシドといった極性溶媒を二次ドーパントとして加えると導電性が大きく向上することが報告され、新たな溶媒の探索が盛んに行われている。導電性向上の要因としては、極性溶媒により過剰なPSSが取り除かれたこと、さらに、PEDOT:PSS内の構造が改変し、PEDOTが高配向したことが示唆されている。しかしながら、PSSの除去やPEDOTの配向について、これらメカニズムの詳細は明らかにされていない。

これまで筆者ら研究グループは、PEDOT:PSSの導電性増加に寄与する二次ドーパントとしてビスフェノール類が有効であることを明らかにしてきた。ビスフェノール類の中でも4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(BPS)が最も大きな効果を示したが、そのメカニズムは未解明であった。また、PEDOT:PSS/BPSにバインダーとしてポリメタクリル酸メチルやポリエステルなどの高分子微粒子を加えた際にも導電性が増加することを見いだしているものの、そのメカニズムについても未解明である。

本論文では、X線回折測定(XRD)やフーリエ変換赤外分光法(FTIR)などを用いて、化学構造の観点からBPSがPEDOT:PSSの構造および導電性に与える影響について明らかにした。導電率測定から、PEDOT:PSS

にBPSを加えることにより導電率は増加し、添加率約30%で最大値を示した。XRDプロファイルより、過剰量のBPS添加によりPEDOT:PSS/BPS内で相分離が生じた。ここから、過剰量のBPSを加えるとBPS結晶が電子の移動を阻害したため、導電率が低下することが明らかとなった。

PSSにBPSが与える影響について検討するため、ポリ4-スチレンスルホン酸単体(PSSH)にBPSを添加し、FTIR測定を行った。その結果、BPSを加えることにより、S-フェニル由来の吸収が高波数側にシフトした。一方、 $-\text{SO}_3$ 由来の吸収は低波数側にシフトした。ここから、BPSによりPSS分子鎖同士の水素結合を阻害する一方で、PSS/BPS間にて新たな水素結合を形成することが示された。すなわち、BPSにより過剰なPSSが排除されると同時に、PEDOT:PSSネットワーク内にBPSが入り込み、新たなコンフォメーションを形成したことが明らかとなった。PEDOT:PSS/BPSのFTIRスペクトルでは、BPS添加によりPEDOTのチオフェン環由来の吸収が低波数側にシフトしたことから、チオフェン環同士の π - π スタッキングが強くなったことが示唆された。さらに、PEDOTのキノイド型のC=Cに由来する吸収は、BPS添加にともない低波数側にシフトする傾向を示し、とくにBPS添加量20 wt%および30 wt%においては明確なシフトを確認した。ここから、PEDOTがベンゾイド構造から導電性の高いキノイド構造へと変わったことが示された。したがって、PEDOT:PSSネットワーク内にBPSが入り込み、より導電性の高い新たなコンフォメーション形成を促したことが明らかとなった。

本論文は、新たな二次ドーパントとしてBPSの有用性を示したことに加え、他材料(溶媒)との複合化によりPEDOT:PSS導電性が向上するメカニズム解明への糸口を得た。本研究結果は、導電性高分子材料の開発に大きなインパクトを与え、世界を先導する新たな研究成果を導くと期待される。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

Supramolecular Nylon-Based Actuators with a High Work Efficiency Based on Host-Guest Complexation and Mechanoisomerization of Azobenzene

[Polymer Journal, 54, 1213 (2022)]


 ばく じゅんす
 朴 峻秀

大阪大学大学院理学研究科 特任助教 (博士 (理学))

ソフトロボティクスは新たな資源探索や災害現場の探索など、極限環境において人間に代わり活躍できるため、注目を浴びている。従来の金属製ロボットを用いても同様なことは可能であるが、重量かつ精密設計を必要とすることから、エネルギーや資源問題を抱えている今の時代には望ましくない。その代わり、省エネルギーと簡単な設計を両立しながら活用できるソフトロボティクス分野はますます重要になると期待される。

外部刺激に応答して、その刺激由来のエネルギーを高分子材料自ら機械的な動きに変換するアクチュエータ材料はソフトロボティクスを達成するための有効な手段である。このようなアクチュエータ材料の作製には分子間の非共有結合性相互作用を利用する超分子化学を用いることが多い。しかしながら、超分子化学に基づいた高分子アクチュエータ材料は柔らかいゲル状の材料が多く報告され、高弾性率材料の例は限られている。より幅広い社会実装のためには柔らかい材料だけでなく高弾性率アクチュエータ材料も必要である。また、社会実装の面において光刺激は局所的に照射場所をコントロールできることや刺激の強度・種類を容易に制御できる点、遠隔からも刺激を与えられる点などのことから高分子アクチュエータ材料の効果的な刺激源として期待されている。

本論文では、高弾性率と光応答性を両立するために、豊富な水素結合を有し優れた力学特性をもつ6,6-ナイロンを主鎖とし、 γ -シクロデキストリン (γ CD) とアゾベンゼン (Azo) 間の1:2包接錯体が可動性架橋点となるような材料設計をした。まず、トリエチレングリコールを両末端に有するジアミン系 γ CDとジアミン系Azoをそれぞれ合成した。その後、塩基性の水相にヘキサメチレンジアミンと上記二種のジアミン系化合物、有機相にアジピン酸ジクロリドを溶かし、界面重合法により光応答性ナイロン材料を作製した。同時に上記構成成分中の一部が不足する比較対象も作製した。

作製したナイロン材料を引張試験した結果、Azoの有無にかかわらず γ CDを有する材料はゲル状材料に比

べ劇的に大きな弾性率 (50~100 MPa) を示しながらもほかの比較対象に比べて優れた延伸性を示した。主鎖が γ CDの空孔を貫通した可動性架橋のスライド運動がナイロン材料の延伸性向上に寄与した。また、材料に5%ひずみをかけた状態で波長365 nmの紫外線を照射すると、Azoを有する材料のみ応力が減少し、光照射をやめるとすぐ応力が回復した。このことから光応答性ナイロン材料は力学特性の光応答性を有することがわかった。さらに、材料の片面に紫外線を照射すると、材料は屈曲し、照射中止とともに元の状態に戻ったことから、アクチュエータ材料として機能することが示された。Azoのみを有するナイロン材料の場合、この屈曲性に繰り返し性はなかったが、1:2包接錯体を有する材料は完全な繰り返し性を示した。包接錯体由来の可動性架橋が材料の構造を拘束し、元の状態に戻りやすくなることがわかった。

一般的にAzo系光応答性材料は繰り返し応答性達成のために、紫外線だけでなく可視光も必要とする。しかしながら、本光応答性ナイロン材料は紫外線のオンオフだけで光応答性を制御できた。紫外線照射後に波長430 nmの可視光を照射しても材料に変化がなかったことから、Azoの光異性化だけでなく新たな応答機構に由来する光応答性が発現することがわかった。さらに、本光応答性ナイロン材料をあらかじめ変形してから紫外線照射すると、光照射と同時に変形時に生じた局所的応力の緩和が起り、通常の屈曲よりも早く元の状態に戻った。この性質を利用し、従来のAzoとCD間の包接錯体を架橋点とするアクチュエータ材料に比べて2~26倍高い仕事率が達成できた。

本論文は6,6-ナイロンを主鎖とし、 γ CDとAzo間の1:2包接錯体を可動性架橋点とする光応答性ナイロン材料を作製し、高い弾性率と光応答性の両立を達成した。同時に、光異性化に加え新たな光応答機構も提案した。今後、このような光応答性材料はソフトロボティクス分野の発展に寄与すると期待される。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

Analysis of the Formation Mechanism of Polyion Complexes of Polysaccharides by Molecular Dynamics Simulation with Oligosaccharides

[Polymer Journal, 54, 345 (2022)]


 やまざき まこと
 山崎 誠

横浜国立大学大学院理工学府化学・生命系理工学専攻 (博士 (工学))

高分子電解質は繰り返し単位に解離基をもち、合成高分子や天然高分子として多岐にわたり存在する。とくに反対電荷を有する高分子電解質は静電相互作用を介してポリイオンコンプレックス (PIC) と呼ばれる複合体を形成する。PICは高分子電解質の溶液を混合することで容易に形成され、フィルムやゲル、ナノ粒子など種々の形状をとりうる。さらに、架橋剤・化学修飾フリーで水溶性の高分子を水不溶化して材料応用できることから環境負荷が少ない材料としても注目されている。中でも高い生体適合性、生分解性、種々の生理活性を有する多糖を用いたPICは細胞足場材料や薬物キャリアとしての有用性が報告されている。またPICは静電相互作用がほとんど作用しない条件下でも安定して形状を保持できる。

一般にPIC形成には静電相互作用に加えて、水素結合やファンデルワールス相互作用が寄与することが知られているが、多糖の化学構造が糖鎖間の相互作用に及ぼす影響は解明されていない。加えて、PICの構造はLadder構造またはScrambled Egg構造をとりうるが、その構造については未だ議論の余地がある。さらに、カチオン性多糖であるキトサン (CHI) が脱プロトン化する中性条件下においても多糖PICが安定して形状を維持する原因は未解明であった。このように、多糖PICに関する理解は十分ではなく、分子レベルの精緻な材料設計は困難であった。

分子動力学 (MD) シミュレーションはこれらの分子レベルの現象を解明するために有効な解析ツールとなる。しかし、多糖などの高分子の全原子MDシミュレーションは膨大な計算時間が必要となり現実的ではない。粗視化MDシミュレーションを用いた多糖PIC形成の解析を試みた例が報告されているものの、糖鎖の官能基が与える影響が除外されており、化学構造に基づいた解析は困難である。そこで、本研究では12量体のオリゴ糖を用いて全原子MDシミュレーションを行った。MDシミュレーションでは、カチオン性多糖として2位の官能基がプロトン化したキトサン (CHI-NH₃⁺)、脱ア

セチル化したキトサン (CHI-NH₂)、アセチル化したキトサン (CHI-NHAc) の3種を用いた。また、アニオン性多糖としてグリコサミノグリカンとして知られるコンドロイチン硫酸C (CS)、ヘパリン (HEP)、ヒアルロン酸 (HYA)、セルロース誘導体であるカルボキシメチルセルロース (CMC) の4種を用いた。これらの組み合わせからなる多糖PICは材料開発として多数の報告があるため、モデルとして用いた。はじめに、スナップショットからCHI-NH₃⁺を含む系のオリゴ糖の複合体の構造はScrambled Egg構造であり、1960年代から提唱されていた構造と同様であった。一方、CHI-NH₂またはCHI-NHAcとCMCの複合体はLadder構造を示し、セルロース様の結晶構造をとった。CHIとCMCはいずれもグルコースがβ1-4結合した多糖であり、セルロース同様にシート状の構造を形成したと考えられる。また、糖鎖間の静電相互作用エネルギー (E_{elec}) とファンデルワールス相互作用エネルギー (E_{vdw}) を解析した結果、 E_{elec} はアニオン性オリゴ糖の電荷密度に依存した。 E_{vdw} に関してはシート構造を示すCHI-NH₂またはCHI-NHAcとCMC間で大きくなり、 E_{vdw} は複合体の構造に依存することが示された。水素結合数を算出したところ、CHI-NH₃⁺に加えてCHI-NH₂とCHI-NHAcも水素結合を介してアニオン性オリゴ糖間で複合体を形成することがわかった。したがって、静電相互作用が生じにくい中性条件下であっても、PICは水素結合を介して安定化することが示唆された。

このように、本論文ではMDシミュレーションを用いて糖の官能基が糖鎖間の相互作用に及ぼす影響を原子レベルで解析することに成功した。このシミュレーションの系は塩が多糖PICの相互作用やその構造に及ぼす影響を解析するモデルとして利用できると思われる。さらに、多糖PIC内における薬物の担持・徐放能の解析と材料設計への応用が期待できる。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。