

業績

Preparation and Characterization of Two-Dimensional Sheet-Shaped Poly(methyl methacrylate) Synthesized via γ -Ray Polymerization in Nanoclay Template[*Polymer Journal*, 55, 957 (2023)]
 どいゆうや
土肥侑也

名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻・助教（博士（工学））

高分子の構造と物性の相関解明は、高分子科学における重要課題の一つである。とくにここでは、分子鎖の連結様式に着目する。現在までに、線状のほか、分岐状や環状、三次元網目状のさまざまな分子構造を有する高分子群については、広範な合成、精製、キャラクタリゼーションおよび各種物性測定が行われ、その全容が明らかにされつつある。一方で、二次元方向のみに架橋を有する「シート状高分子」は、従来のヒモ状高分子と明確に異なる分子構造を有し、その構造異方性に起因して特徴的物性を示すことが期待される。しかしながら、現在までに単分子厚みを有するシート状高分子の合成例は少なく、その性質はほぼ理解されていない。とくにその物性解明には、シートのサイズ・形状が揃った「モデル試料」が必須であるが、そのようなシート状高分子試料の調製例は、おもに試料合成・精製の難しさのため、ほとんど皆無である。シート状高分子の合成例として、モノマーの平面自己配列性を利用する方法がある。しかしながらこの反応により得られたシート状高分子は、比較的複雑な化学構造をもつモノマー分子から構成され、その特性を汎用ビニルモノマーからなる高分子と単純に比較することは容易でない。別の方法に、ナノ平面空間を鋳型として高分子、とくに汎用ビニルモノマーからなる高分子を二次元状に重合する手法がある。Blumsteinら (*J. Polym. Sci.: Part A*, 3, 2653 (1965); *J. Polym. Sci.: Part A-2*, 4, 465 (1966)) はメチルメタクリレート (MMA) が、層間距離約 1 nm、幅数百 nm の積層構造を有する無機層状化合物モンモリロナイト (MMT) 中に自発挿入する性質に着目し、 γ 線照射あるいは熱誘起フリーラジカル重合によりシート状 PMMA の合成を試みた。しかしながら彼らの報告では、おもに当時の分析技術の限界のために、得られた試料のキャラクタリゼーションが不十分で、実際に目的シート状高分子が得られたかどうかを実験的に証明されていない。最近、細野ら (*Nat. Commun.*, 11, 3573 (2020)) は二次元ナノ平面空間を有する有機金属構造体 (MOF) 内に、スチレンあるいは MMA モノマーを挿入し、加熱することで平面重合を実現している。彼らは原子間力顕微鏡 (AFM) 観察より厚さ 1 モノマー程度、幅数百 nm の目的シート状高分子が得られたことを確認している。それでも得られた試料が分子サイズに幅広い分布を有するなど、それらの試料をそのまま物性測定に

用いても、その性質を正しく理解することは容易でない。

土肥侑也氏は、上記の Blumstein らの方法にならない、MMT 中の MMA の γ 線重合によりシート状 PMMA 試料を合成した後に、先行研究で不十分だった試料の精密キャラクタリゼーションを試みた。まず MMA とエチレンジメタクリレート (EGDMA) の MMT 挿入物への γ 線照射と、続くフッ化水素酸処理による MMT 鋳型除去により、収率約 5% で高分子試料を回収した。¹H-NMR 測定より、高分子試料中の EGDMA 導入率が約 4 mol% (そのうち両ビニル基消費率はおおよそ半分) であることを確認した。また MMA エステル基の約 15 mol% が脱離していることもわかった。次にサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) - 多角度光散乱 (MALS) 測定により、得られた試料が高溶出時間側の主ピークと低溶出時間側の副ピークから成ることを確認した。THF 中の分子量 M_w および回転半径 R_g の評価から、主ピーク部が線状様の高分子が主成分である一方で、副ピーク部に高度分岐物が多く含まれることが示唆された。次に AFM 観察より、幅数 nm ~ 百 nm、高さ 0.6 nm 程度の分子が多数観察された。分子サイズにばらつきはあるものの、目的のシート状高分子の存在が強く示唆された。さらに SEC プロファイル中の低溶出時間側の副ピーク部を単離精製した後に、再度 AFM 観察することで、幅数十 nm 程度の円盤状の分子の存在が多数確認された。また分子の高さについては、0.6 nm (すなわち、MMA 1 モノマー) 程度と 1.2 nm (2 モノマー) 程度の 2 種類が観察された。この結果は、重合時の鋳型である MMT 層間内に MMA が 2 分子配列で挿入する実験事実と対応する。また溶液中で測定した試料の R_g と、AFM で観察した分子サイズが、数十 nm で同程度であった。以上の結果から、目的のシート状高分子が確かに得られていることを実験的に検証した。

このように本論文は、先行研究で不十分だった合成試料の精密キャラクタリゼーション、とくにシート状高分子試料の生成の実験的証明、を達成した。未だ物性測定に適したモデルシート状高分子の合成例がほとんどない中で、本研究成果は今後の高分子基礎科学のさらなる発展に貢献し得る。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

Observation of Molecular Motions in Polymer Thin Films by Laboratory Grazing Incidence Diffracted X-Ray Blinking

[Polymer Journal, 55, 703 (2023)]



い な ま す れ な
稲益礼奈

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

高分子表面は、異種相と接しているためバルクとは異なる分子鎖構造をとり、親水・疎水性や接着性などの機能性を発揮することが知られている。この機能発現を解明するには、一次構造のみならず分子鎖凝集構造や相分離などの高次構造も計測することが重要であり、代表的な方法として微小角入射X線回折(GIXRD)法や微小角入射X線散乱法などが用いられている。また親水・疎水性の指標として、接触角(固体と液体のなす角のうち液体を含む側の角度)があるが、実用上は時間経過後の接触角や液体が転がる速度といった時間的な指標も重要である。そのため、高分子表面を時分割計測し分子運動性を評価することは機能性表面を設計する上で非常に役立つと考えられるが、高分子表面はバルクと比較して領域が小さいため計測は容易ではない。とくに、秒スケール以下の短い時間分解能で高分子表面を計測する手法は報告されていなかった。

一方、タンパク質1分子の運動性を計測する手法に、2018年に提案された回折X線明滅(DXB: Diffracted X-ray Blinking)法がある。DXB法は、金ナノ粒子で計測対象のタンパク質をラベルし金ナノ粒子のX線回折強度揺らぎを検出することで、タンパク質1分子の運動性をnmレベルの空間分解能とミリ秒スケール以下(現在は890ナノ秒が最高速度)の時間分解能で可視化することができる。DXB法は単色X線を用いて計測するため、放射光施設のみならず、ラボのX線光源でも計測可能である。さらにはラベルを使用せずに、結晶性タンパク質や結晶性無機材料、および結晶性高分子の回折からも運動性を算出できる。

本論文で稲益礼奈氏は、GIXRD法とDXB法を組み合わせ、秒スケール以下の短時間分解能で高分子表面の分子運動性を計測する新たな手法としてGI-DXB法を提案した。本手法はラボX線光源でも実施可能であるため、マシンタイムの制限なく安価で簡便に計測を実施できる利点がある。

計測対象には、撥水性を示す結晶性高分子として poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate} (PC8FA) (モノマーを東京化成工業から購入し、ラジカル重合にて得た)を選択した。PC8FA溶液をポリイミドフィルム上とシリコン基板上にそれぞれスピコートして試料を作製した。DXB計測はラボX線光源(MicroMax-007 HF, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$)を用いて、1フレーム当たり500 msで2,000枚の

回折像を連続取得した。バルク試料の計測では、ポリイミドフィルム上のPC8FAにX線を透過させて運動性情報を得た。またGI-DXB法では入射角を制御するための二軸ゴニオメーターを使用し、試料表面すれすれにX線を入射させてシリコン基板上の薄膜試料の表面分子運動性を計測した。このとき入射角は、表面および薄膜全体に関する情報を得るために、それぞれ約 0.07° と 0.22° に設定した(本試料の全反射臨界角は 0.18° と推定した)。

計測した2,000枚の回折像を画像解析ソフトImageJに取り込み、PC8FAの側鎖フルオロアルキル部の凝集構造であるhexagonal packing由来の回折リング($2\theta=18^\circ$)のピクセル範囲を選択し、その回折強度揺らぎについて自己相関関数を用いて算出した。自己相関関数は時系列データを評価する方法の一種であり、ある時系列データについて少しずつ時間をずらし元の時系列データとの相関を求めることで揺らぎの程度を判断することができる。揺らぎが大きい場合は元のデータとの相関が速く減少する(減衰定数が大きい)が、揺らぎが小さい場合は相関が減少するのが遅い(減衰定数が小さい)。PC8FAのバルクと表面、薄膜全体の減衰定数を比較すると、入射角 0.07° で計測したPC8FA表面の減衰定数が大きい値を示した。この結果は高分子表面がバルクよりも運動性が高くなる従来の傾向と一致することから、GI-DXB法が表面の分子運動性を計測する手法として有効であると考えられる。また、500 ms/fのみならず50 ms/fや1 s/fの露光時間においても同様に2,000枚の回折像を取得し、減衰定数を算出することができた。これらの結果は、ラボX線光源を用いて幅広い時間スケールで分子の運動性を簡単に評価できることを示している。さらに、温度制御ユニットを使用することで分子運動性の温度依存性計測も可能である。

本論文では、X線全反射現象に対してDXB計測を適用することで、500 ms/fという短い時間分解能で結晶性高分子薄膜の分子鎖凝集構造の運動性を観察した。GI-DXB法は高分子表面に特化した運動性を算出できるため、今後さまざまな高分子材料表面での物性発現メカニズム解明に用いられることで、機能性表面の設計に大きく貢献することが期待される。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

Stretchable π -Conjugated Polymer Electrets for Mechanoelectric Generators

[Polymer Journal, 55, 529 (2023)]


 しのはら あきら
 篠原 英

公益財団法人相模中央化学研究所 高分子化学グループ・副主任研究員 (博士 (医工学))

生体は心拍、呼吸、四肢の運動といった形で常に振動エネルギーを発生しているが、近年センサや通信機器など小型電子機器の低消費電力化が進んだことで、こうした微弱なエネルギーでも十分活用できるようになってきた。エレクトレットを用いた静電誘導式の機械-電気変換素子 (MEG) は1920年代にはすでに特許出願がなされているなど決して新しい概念ではないが、電磁誘導式や圧電式に比べ微弱かつ低周波数の振動でも発電できるといった特徴からふたたび注目を集めている。生体振動発電においてMEGは皮膚に貼り付ける、体内に埋め込むなどして使用することが想定されるほか、装着感を低減するために十分な伸縮性を有することが望ましい。エレクトレットはポリマーなどの絶縁性マトリクス中に配向分極を固定保持、あるいは (静) 電荷を閉じ込めることにより作られるが、伸縮性素材中では配向分極の緩和や電荷の散逸により寿命が短い難点があった。このため、伸縮性MEGの実現には伸縮性を維持しつつ電荷を安定化できるエレクトレットの設計が重要となる。

本論文で篠原英氏は容易にイオン化 (電荷補足) し、かつ電荷を共鳴安定化できる π 共役ポリマーの性質に着目し、伸縮性エレクトレットの開発を試みた。 π 共役ポリマーをエレクトレットとして用いるには二つの課題があった。① π 共役ポリマーは導電性高分子として知られるように、多少とも導体の性質をもつために安定に電荷を保持できない。② π 共役ポリマーは結晶性が高く、伸縮性に乏しい。そこで、側鎖に柔軟で嵩高い分岐アルキル基を導入することで分子間相互作用を減少させ、電荷保持安定性と伸縮性の向上を目指した。主鎖構造としては、正モード、負モードの両方の帯電を想定し、電子不足部分と電子豊富部分が交互に連なったドナー・アクセプター型構造を採用した。側鎖長が長くなるにつれて固体から液体のポリマーが得られたが、いずれも非晶性で $10^7 \Omega$ 以上のシート抵抗を示す絶縁体であった。ポリマーを薄膜としてコロナ放電により帯電すると、正負両モードともに安定した数kVの表

面電位を示し、MEGにふさわしい電荷保持能力・安定性をもつことを確かめた。伸縮性MEGを作製するためには、エレクトレットはMEGを構成するエラストマー基板や電極などの他部材への変形追従性を有することが重要である。上述の固体と液体のポリマーは相分離せず互いに相溶なため、混合することによって硬さをエラストマー基板と同等に調整することができる。重量比1:1の混合物としてポリウレタンエラストマーに貼り合わせると、300%の引張りひずみを加えても破断や剥離を生じない高い伸縮性をもつ積層フィルムが得られた。このエレクトレットを2枚の伸縮性電極で挟んで作製したMEGは厚さ0.1 mm程度で、引張りだけでなく、ねじりや折りたたみも可能であった。生体振動に近い50 Hz以下の低周波振動でも出力電圧の低下はなく、素子作製から1カ月経過後でも最大42%の出力電圧を維持する耐久性を示した。伸縮性MEGは振動発電時にMEG自体が伸縮するため、従来の非伸縮性MEGと異なった発電特性を示す。硬い素材 (木) と柔らかい素材 (ポリウレタンフォーム) に、作製した伸縮性MEGをそれぞれ貼り付けて振動発電を行い出力波形の周期を比較すると、硬い素材上では1 ms未満だったのに対し、柔らかい素材上では5 ms以上と顕著な広幅化がみられた。これは、MEGが硬い素材上では短時間かつわずかにしか変形できないのに対し、柔らかい素材上では時間をかけて大きく変形できるためである。

このように本論文では、分岐アルキル鎖を導入した π 共役ポリマーが優れた電荷保持安定性と伸縮性を有することを実証し、自由変形性エレクトレットとしての有用性を明らかにした。伸縮性MEGがこれまでの非伸縮性デバイスでは困難であった遅い変位速度を検出できることを示した点は高く評価でき、ウェアラブル素子用の電源のみならず、将来的にはソフトロボティクスやハプティクスなどのセンシングの発展にも大きく貢献しうる。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。