

業績

新規モノマー類のリビングアニオン重合による機能性高分子の合成

Synthesis of Functional Polymers via Living Anionic Polymerization of Novel Monomers


 いしぞね たかし
 石曾根 隆

東京工業大学物質理工学院・教授 (博士 (工学))

アニオン重合は、熱可塑性エラストマーやスチレン-ブタジエンゴムなど重要な高分子の工業的な製造にも使用される基本的な重合法であり、現在も新たな研究開発が続いている。アニオン重合に用いられるビニルモノマーは、炭化水素系モノマーのスチレン、1,3-ブタジエン、または極性モノマーである(メタ)アクリル酸エステル類に従来限られてきた。石曾根 隆氏は、多岐にわたる分子構造、官能基をもつ新規モノマー類を合成し、そのリビングアニオン重合によって、一次構造の明確な各種機能性高分子の精密合成を達成してきた。その概略を以下に紹介する。

1. 官能基を有するモノマー類のリビングアニオン重合

アニオン重合において、開始剤や活性末端カルバニオンは塩基性、求核性が非常に高く、官能基と迅速に反応してしまう。石曾根氏は、さまざまな官能基を有するスチレン誘導體、1,3-ジエン類、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド類など、さまざまな分子骨格、反応性をもつ新規ビニルモノマー類を設計し、そのアニオン重合によって、設計どおりの分子量と狭い分子量分布を有する高分子の精密合成に成功した。効果的な共役系や電子求引性基の導入、脱保護反応の容易な保護基の利用、さらには共通イオンやLewis酸化合物を重合系内に添加することにより、カルボアニオンと共存が困難と考えられてきた一連の反応性基(シアノ基、アシル基、ビニル基、ハロゲンなど)を有するスチレン誘導體の直接のリビングアニオン重合を実現させたことは、有機化学の分野においても非常に興味深い。さらに、メタクリル酸オリゴ(エチレングリコール)類のポリマーが示す水溶性や温度応答性が、側鎖エチレングリコールユニット数(側鎖長)とポリマー側鎖の末端基構造に強く依存することを見いだした。また、保護したモノマーのリビングアニオン重合により、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の立体規則性制御にも成功し、その立体規則性が温度応答性(水溶液中の曇点)、さらには水溶性自体にも大きな影響を与えることを明らかにした。

2. アダマンタン骨格を有する高分子の合成

高い歪みをもつ[3,3,1]プロペラン誘導體である1,3-デヒドロアダマンタン類(DHA)のカチオンまたはラジカル開環重合により、ポリ(1,3-アダマンタン)が生

成することを見いだした。DHA類は求核試薬とはまったく反応せず、電子求引性基を置換した極性モノマー類とは無触媒条件下で自発的に共重合反応が進行し、主鎖にアダマンタン環を含有する交互共重合体を与えることを明らかにした。一方、側鎖にかさ高く剛直な脂環式アダマンチル基や1,1'-ビアダマンチル基を置換した新規スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル類、1,3-ジエン類のリビングアニオン重合により、設計どおりの分子量と非常に高いガラス転移温度を示すポリマー類が得られることを見いだした。

3. エキソメチレンモノマー、アリリデンモノマーのリビングアニオン重合

エキソメチレンモノマーや、アリリデンモノマー類のアニオン重合によって一次構造の明確なポリマーを得ることに成功した。とくに、 π 共役系が延長したベンゾフルベン(α -メチレンインデン)は1,3-ジエン類として振る舞い、炭化水素系モノマーにもかかわらず、メタクリル酸エステルと同程度の非常に高い求電子性を示すことを発見し、その高い分子平面性、炭素-炭素二重結合の低い電子密度が高いアニオン重合性を示す理由であることを明らかにした。

4. リビングアニオン付加反応を用いた定序性高分子の精密合成

ポリマー中のモノマーシーケンスの制御は、高分子合成に残された重要な課題である。石曾根氏は非重合性ビニル化合物(1,1-ジフェニルエチレン類や*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類)を逐次的に1:1付加させる「リビングアニオン付加反応」を世界に先駆けて発案し、欠陥のない定序性オリゴマー-ジアニオンのワンポットカップリング反応による定序性高分子の新規合成法を開拓してきた。このリビングアニオン付加反応によって、非重合性ビニル化合物の定序性連鎖(ABC3連子やABCD4連子)が、ポリスチレンやポリイソプレンの鎖末端に導入できることを検証している。

以上のように石曾根 隆氏は、従来は困難とされてきた多くの官能基含有モノマーのリビングアニオン重合を実現させ、精密重合の分野において先導的役割を果たし、高分子化学におけるアニオン重合の可能性を大きく広げてきた。その業績は国内外で高い評価を得ており、高分子化学に大きく貢献することから、高分子学会賞に値すると認められた。

業績

エネルギー貯蔵を担う機能性高分子の開拓と実践的MIによる展開

Development of Functional Polymers for Energy Storage through Practical Materials Informatics



おやいづけんいち
小柳津研一

早稲田大学理工学術院・教授 (博士 (工学))

二次電池や燃料電池を構成する材料の中で、セパレータ、電解質、結着剤、封止剤などとして高分子は重要な位置を占めている。小柳津研一氏は、電極活物質としての有機高分子に早くから取り組み、電荷や水素の可逆的な貯蔵を担う高分子やイオン伝導性高分子など、エネルギーの貯蔵・輸送機能をもった多くの高分子の設計・合成と、その特性を活かした有機二次電池、またユニークな水素キャリア高分子などでの実証に一連の成果を挙げた。とくに、貯蔵・放出状態がともに安定かつ可逆的な、「双安定性」をもつ官能基に注目し、それを高分子に取り込ませ、官能基間の迅速な交換反応を高分子全体にわたって伝播させて極限の貯蔵密度を実現するなど、興味ある高分子効果を見いだした。これらをマテリアルズ・インフォマティクス (MI) の実践的手法も取り入れながら拡張することにより、エネルギー貯蔵機能を担う機能性高分子の一群を展開した。以下にその概要を紹介する。

1. 蓄電を担う高分子の開拓

電気エネルギーの蓄積機能は、分子レベルの電子授受の可逆性に加え、厚みをもった物質 (モノ) 全体で双安定性が保たれると発現する。小柳津氏は、電荷蓄積部位としての有機官能基を非共役系高分子の繰り返し単位当たりに組み込むことにより、充放電サイクルに耐えられるロバスト性、電解液で隔てられた正・負極を維持できる非溶出性などが付与され、高レートで自己放電なく蓄電を担い、薄型かつフレキシブルで成形性もある有機二次電池を構成できることを示した。高分子が蓄電を担う仕組みとして、交換反応に基づく電子授受に着目し、これが高分子全体へ伝播することによって双安定性が発現する機構を明らかにした。また、交換反応が電荷蓄積部位の局所的な運動性に支配されることを明確にし、高出力を引き出すための分子設計指針を導いた。

2. 有機二次電池の展開

蓄電を担う高分子を活物質とした有機二次電池は、電荷補償イオンの極性によって多様な蓄電形態をとりうることを実証した。また、電解液に分散させた高分子の微粒子を、レドックスフロー電池の活物質として応用し、高分子の溶解度限界を超えて容量密度を高め

られることなどを利点として示した。さらに、これらの高分子をリチウム金属酸化物の電極に少量混合すると、リチウムイオン電池のレート特性が向上することを見いだした。これは、双安定性をもつ高分子が電位駆動メディエータとなってリチウム金属酸化物の充放電を加速したため、接着性よく複合材料を与える高分子の強みが発揮されることを明確にした。

3. 水素貯蔵高分子への拡張

水素貯蔵材料には、水素吸蔵合金やMOF多孔体のほか、メチルシクロヘキサンなどの有機ハイドライド、アンモニアなどが知られている。小柳津氏は、高分子による蓄電の考え方を水素貯蔵に適用し、水素付加体・脱離体の双安定性をもたせることにより、穏和な条件で安全に働く水素キャリア高分子を創出した。これらは触媒存在下で化学結合を形成して水素を固定する点に特徴がある。たとえば、フルオレノン水素蓄積部位とした高分子は、室温下で1気圧の水素により迅速に水素化され、80℃程度に加温すると単位量当たり貯蔵水素を放出した。これをもとに、キノキサリンやケトン類をはじめ多様な水素貯蔵席へ展開し、既存の水素キャリア材料にも匹敵する質量水素密度を高分子で達成した。これらを水電解と組み合わせると、電解水素化された高分子を経由して簡便に純水素を与えることも示した。

4. 実践的MIの確立

近年、全固体電池の実現に向けて固体電解質が広く注目されている。小柳津氏は、公開文献の実験データを基盤とした機械学習によるリチウムイオン伝導度の予測モデルを構築し、高い伝導度を与える化学構造をMIから導く手法により、芳香族高分子からなる固体電解質の新たな一群を見だし、実験的にも実証した。これをもとに、機能材料に特有の組成物や複合材料について実用精度での性能予測を可能とする実践的MIの方法論を先駆的に開拓し、斬新な有機材料に結び付けた。

以上のように、小柳津研一氏は広くエネルギー貯蔵にかかわる機能性高分子の一群を確立し、その高分子化学への学術的な貢献と応用にも波及する成果は顕著であるため、高分子学会賞に値するものと認められた。

業績

天然ゴムのナノ海島構造の発見とその応用

Discovery of Island-nanomatrix Structure of Natural Rubber and Its Application



かわはらせいいち
河原成元

長岡技術科学大学工学研究院・教授 (博士 (工学))

天然ゴムと同等の物性を示すゴムを合成することは、高分子科学の草創期から現在まで、長年にわたる重要な研究課題である。とりわけ、ポリイソプレンは、*cis*-1,4-イソプレン単位の含有率を天然ゴムに近づけることが目標になっており、多様な化学的アプローチにより合成する検討が行われている。しかしながら、*cis*-1,4-イソプレン単位の含有率が99.9%以上になった現在においても、合成ポリイソプレンの物性は天然ゴムよりも劣っているため、飛行機、トラック、バス等のheavy-duty用途のタイヤは未だに天然ゴムから製造されている。この状況を打開するためには、天然ゴムの構造をこれまでとは異なる視点から正確に解析し、物性に影響を及ぼす因子を解明する必要がある。河原成元氏は、高分子多成分系のナノ構造構築および天然ゴムの生合成機構に基づく洞察により、天然ゴムが*cis*-1,4-ポリイソプレン、タンパク質および脂質等からなるナノ海島構造を形成していることを発見し、物性におけるその動作原理を解明した。さらに合成ポリイソプレンにナノ海島構造を形成することにより天然ゴムと同等の物性を示す合成ゴムを調製した。以下にその概略を紹介する。

1. タンパク質フリー天然ゴムの調製

天然ゴムは、主成分である*cis*-1,4-ポリイソプレンのほかに、非ゴム成分であるタンパク質、脂質および炭水化物を含んでいる。これらの中で、タンパク質および脂質は、*cis*-1,4-ポリイソプレンの末端基と強く相互作用しているため、完全に除去することは困難であると考えられていた。河原氏は、タンパク質と脂質がゴム粒子の表面に生体膜として存在しているという仮説を立て、膜タンパク質の変性剤である尿素および脂質の良溶媒であるアセトンを用いてタンパク質を完全に除去する精製法を確立した。また、この方法によりタンパク質含有率が0.00 w/w%のタンパク質フリー天然ゴムを創製した。

2. ナノ海島構造の発見

タンパク質フリー天然ゴムは、天然ゴムのナノ構造の解析に重要な役割を果たした。具体的には、タンパク質フリー天然ゴムを基準物質として用いることにより、タンパク質含有率が約2 w/w%の天然ゴムおよび約5 w/w%の新鮮天然ゴムのモルホロジーを解析した。タンパク質フリー天然ゴムはナノ構造を形成していな

かったが、天然ゴムは、タンパク質が直径約1 μm の*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子を囲むように存在し、厚さ数十nmのマトリックスを形成していた。さらに、新鮮天然ゴムのマトリックスはタンパク質含有率が高いことを反映して厚くなっていた。これらの結果から、天然ゴムは、直径約1 μm の*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子(島)と厚さ数十nmのマトリックス(ナノ海)からなる、ナノ海島構造を形成していることを発見した。

3. ナノ海島構造の動作原理の解明

天然ゴムの物性は、ナノ海島構造が形成されることにより向上し、ナノ海島構造が破壊されることによりタンパク質フリー天然ゴムと同程度に低下した。さらに、ナノ海島構造を有する天然ゴムは、エントロピー弾性だけでなくエネルギー弾性も示した。これらの原因を解明するためタンパク質のモデルとしてナノ粒子を用いることによりモデルナノ海島構造を有する天然ゴムを調製した。ナノ海に存在する天然ゴムは、ナノ粒子と強く相互作用することによりガラスのように硬くなり、エネルギー弾性を示した。これにより、物性の向上およびエネルギー弾性はナノ海島構造に起因することを実証した。

4. ナノ海島構造を有する合成ゴムの創製

ナノ海島構造を合成ゴムに構築する検討を行った。合成ポリイソプレンを原料とし、コロイド分散系として調製されたラテックスのゴム粒子表面にナノ粒子を化学的に結合してから乾燥することにより天然ゴムと同じナノ海島構造を合成ポリイソプレンに形成した。ナノ海島構造を有する合成ポリイソプレンの応力-歪曲線は、従来の合成ポリイソプレンとは異なり、未加硫天然ゴムの応力-歪曲線と同等であった。さらに、ナノ海島構造を有する合成ポリイソプレンから調製した加硫合成ポリイソプレンの力学物性は加硫天然ゴムの力学物性と同等であった。

以上のように、河原成元氏は、天然ゴムがナノ海島構造を形成していることを発見し、これに基づく成果として合成ポリイソプレンにナノ海島構造を形成することにより天然ゴムと同等の物性を示す合成ゴムを創製した。その業績は国内外で高く評価されており、高分子学会賞(科学)に値するものと認められた。

業績

高分子結晶化における構造発現とその融解機構

Mechanisms of Structure Evolution in Polymer Crystallization and Its Melting

とだ あきひこ
戸田昭彦

広島大学大学院先進理工系科学研究科・教授 (理学博士)

溶液・融液中で糸毬状の形態をとる高分子が、規則正しく配列し直されて結晶化する際、分子鎖長よりもはるかに短い nm スケールで折り畳まれて結晶化することで、独特の構造が単結晶や微結晶集合組織である球晶として発現する。Keller らによる折り畳み鎖結晶発見以来、その構造発現機構に関しては膨大な数の研究があり、球晶形成についても Keith-Padden の古典的モデルが知られていた。一方で、その逆過程となる融解に関しても、融点以上に過熱すると指摘が Wunderlich や Kovacs らによりなされていた。しかしながら、これらの機構解明は非常に困難であり高分子基礎科学の難問として残されていた。結晶化による構造発現機構は、高分子材料の成形加工における重要な指針を提供する一方、その逆過程となる高温での融解特性も高分子材料の評価・物性改善の有用な情報となる。したがって、これらの機構解明は、高分子基礎科学に資するばかりでなく、高分子産業における研究開発に重要な基礎的知見をもたらすものと言える。

戸田昭彦氏は、独自の着想に基づいて各種測定法における新たな解析手法を開発し、高分子結晶化の構造発現機構と融解機構の解明への道を拓き、高分子科学の発展に基礎科学から貢献した。概略を以下に紹介する。

1. ポリエチレン単結晶の成長様式と立体形状形成機構

単純な構造の鎖状高分子として折り畳み鎖結晶化のモデル物質となるポリエチレンの単結晶について、成長様式と結晶形態が相互に関与する折り畳み鎖結晶独特の機構を見いだした。まず、融液からの成長様式におけるいわゆる Regime I-II 転移が、単結晶の形態変化とカップルして生じる現象であることを明らかにした。また、溶液・融液から生成した単結晶のテント型・椅子型立体形状を原子間力顕微鏡法 (AFM) で観察することに成功し、融液成長した単結晶が椅子型のみをとることで自発的に歪むことを明らかにした。

2. 球晶形成機構

各種顕微鏡法を駆使した高分子球晶内部構造の定量的評価により、球晶にあらわれる同心円状のバンド縞周期や斑模様の相関長が、構成単位である単結晶の横幅と比例関係にあることを見いだした。さらには、こ

れらの特性長の温度依存性や分子量依存性を検討することで、球晶形成に必要とされる微結晶の枝分かれに関して仮説の域を出なかった成長界面不安定性に基づく機構を実証し、従来想定されていた分子量分別により生じる組成勾配場ではなく、高分子輸送のための圧力勾配場により誘起されると結論し、臨界幅に達した結晶の枝分かれと自発的歪みによる再配向により、球晶形成が統一的に解釈できることを実証した。

3. 過熱する融解キネティクス

通常の条件下では融点以上には過熱しないとされる結晶融解について、高分子結晶における過熱の可能性が指摘されて以来、その機構は長らく未解明であった。戸田氏は、AFM を用いた折り畳み鎖結晶融解過程の直接観察に成功し、ほかの物質群では通常見られない過熱する融解であることを実証した。さらには、熱測定法、とくに周期的温度変調法、近年ではチップセンサーを用いた高速熱測定法による融解キネティクスの新たな解析法を提案・確立し、折り畳み鎖結晶独自の活性化障壁の存在を明らかにした。

4. 融解・再結晶化・再組織化過程、Thermal Gibbs-Thomson プロット

高分子結晶の最安定な状態は伸びきり鎖結晶であり、折り畳み鎖結晶は準安定な状態にある。その融解は再結晶化・再組織化と同時進行しながら広い温度範囲で起こる複雑な過程となる。戸田氏は、周期的温度変調法による熱測定により、これらの過程の分離・解析が行えることを見いだした。また、従来活用されていなかった準安定な折り畳み鎖結晶の再組織化 (二次結晶化) 過程における潜熱増大と融点上昇を相関させる平衡融点決定法を Thermal Gibbs-Thomson 法と名付けて新たに提案した。この手法は、熱力学解析の基礎定数であり耐熱性の指標となる平衡融点を決定する従来法に優る新たな評価法となっている。

以上のように、戸田昭彦氏は、難問として未解決であった高分子結晶化における構造発現機構とその融解機構の解明に道を拓き、高分子科学だけでなく高分子産業にも貢献する貴重な成果を挙げた。これらの業績は国内外で高く評価されており、高分子学会賞 (科学) に値するものと認められた。