

## 《様式B》

<b>研究テーマ 「低炭素化社会実現に向けた堅硬性ポリシロキサンの開発」</b>	
<b>研究責任者</b>	所属機関名　名古屋大学大学院工学研究科 官職又は役職 助教 氏　名　原　光生　　メールアドレス mhara@chembio.nagoya-u.ac.jp
<b>共同研究者</b>	所属機関名 官職又は役職 氏　名

### (令和3年度募集) 第34回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

#### 1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000字程度)

高分子材料は身の回りの多くの製品の素材として利用されている。金属材料の代替としての高分子材料開発も進められており、高分子材料なくしては現代の豊かな生活は成り立たないと言っても過言ではない。また、最近では地球温暖化対策やサステナビリティのために、低炭素・脱炭素な社会の実現に向けた取り組みが世界中で求められている。高分子主鎖がケイ素-酸素結合からなるポリシロキサンは豊富な天然資源の一つであるケイ酸塩から合成されるため、低炭素社会の実現に向けた魅力的な高分子材料と見なすことができる。しかしながら、ポリシロキサンは一般に石油由来高分子よりも柔らかく、用途が柔軟材料に限定されていた。

申請者はごく最近、全モノマー単位に3-アミノプロピル基をもつポリシロキサンの中和体が汎用レジンに匹敵する堅硬性を示すことを見いだし、ポリシロキサンの柔軟材料以外の用途展開の可能性を示した。しかしながら、堅硬性発現のメカニズムは明らかになっていない。これまで柔軟材料としての利用に留まっていたポリシロキサンの堅硬性発現メカニズムを理解することは、ポリシロキサンの利用拡大や低炭素・脱炭素社会への貢献につながるであろう。そこで申請者は本研究助成において、ポリシロキサンを様々に材料設計し、堅硬性の発現機構の解明に取り組んだ。

最初に、アミノ基を含む直鎖状ポリシロキサンを合成し、中和度を様々に変化させて小角X線散乱測定を調湿環境にて実施した。その結果、中和度が高いほどラメラ状に自己集合することを見いだした。また、自己集合の秩序や耐湿性には中和度やイオン基密度が関係することを明らかとした。これらの結果から、中和ポリシロキサンの堅硬性の起源としてラメラ状自己集合構造が関与している可能性が示された。

本研究では中和ポリシロキサンの吸湿特性の理解にも努めた。超薄膜化した膜厚約1 nmの中和ポリシロキサンは、膜厚300 nmの状態と吸湿モードが異なった。超薄膜においては、収着水と中和ポリシロキサンとが混合した分子レベルの厚みのレイヤーが形成されており、イオン基に収着した水分子の水素結合様式がバルク水における様式と異なるために、特異的な吸湿モードが示された。

ドを示したものと考えられる。この特異的な吸湿現象は、中和ポリシロキサンがラメラ状に自己集合することと関係していると思われる。中和ポリシロキサンはリオトロピック液晶性色素組織体の光固定にも展開でき、中和ポリシロキサンにて光固定することで色素会合体の耐湿性が向上した。このように、中和ポリシロキサンの有機無機複合化と、それによる有機化合物の機能化が可能であった。

単純な化学構造であり、かつ半世紀以上前から産業界で広く展開されているポリシロキサンにおいて様々な特異的機能が見いだされたことは意義深い。本研究成果はポリシロキサン材料の新たな設計指針の提案につながるとともに、高分子材料全般の機能化や低炭素・脱炭素社会実現にも貢献しうるであろう。今後は、分子材料設計の簡便さを活かし、ハロゲン種を変化させた際の自己集合挙動を評価し、分子構造と各種機能の相関を調べていく。本研究は単なる石油由来高分子の代替候補の提案に留まらず、新たな高分子材料の開発へと展開できる可能性を秘めている。

## 2. 実施内容および成果の説明 (A 4 で、 5 ページ以内)

【背景】高分子材料は身の回りの多くの製品の素材として利用されている。金属材料の代替としての高分子材料開発も進められており、高分子材料なくしては現代の豊かな生活は成り立たないと言っても過言ではない。ここで市場に流通する高分子材料の化学組成に着目すると、その多くは高分子主鎖が炭素-炭素結合や炭素-酸素結合などの石油由来の炭素骨格をもつ。一方で、地球温暖化対策やサステナビリティのために、低炭素・脱炭素な社会の実現に向けた取り組みが世界中で求められている。主鎖がケイ素-酸素結合からなるポリシロキサンは豊富な天然資源の一つであるケイ酸塩から合成されるため、低炭素社会の実現に向けた魅力的な高分子材料と見なすことができる。しかしながら、ポリシロキサンは一般に石油由来高分子よりも柔らかく、用途が柔軟材料に限定されていた。

申請者はごく最近、全モノマー単位に 3-アミノプロピル基をもつポリシロキサンの中和体が汎用レジンに匹敵する堅硬性を示すを見いだした (*Sci. Rep.*, **11**, 17683 (2021))。ただし、堅硬性発現のメカニズムは明らかになっていない。これまで柔軟材料としての利用に留まっていたポリシロキサンの堅硬性発現メカニズムを解明することは、ポリシロキサンの利用拡大や低炭素・脱炭素社会への貢献につながるであろう。

【目的】本研究では、ポリシロキサンを様々に材料設計し、堅硬性の発現機構を明らかにするとともに、ポリシロキサンの吸湿特性を理解する。さらには、有機無機複合材料への展開によるポリシロキサンの利用拡大も試みる。

【成果】中和度を変化させたポリシロキサンを合成した。これ以降、中和度をカッコ内に記載し、例えば中和度 100% であれば PSx(100)と表記する。ここでは、PSx(100)の他に PSx(75)、PSx(60)、および PSx(0)を合成した。それぞれのポリマーからスピンキャスト膜を調製し、加湿下の斜入射 X 線散乱測定を実施した (図 1a)。PSx(100)は、相対湿度 0% (RH=0%) のときに 1.56 nm の周期構造に由来する散乱が観測され、加湿によって散乱ピークが先鋭化しながら小角側へシフトした。さらに、二次散乱が観測されるようになった。二次散乱強度が RH=30% の時に最大となったことから、ラメラ状自己集合構造の秩序がこの湿度で最も高くなったことがわかる。ピークの小角側へのシフトはラメラ周期の増大を示唆している。また、RH>35% では散乱が消失したため、アモルファスへと構造転移した。PSx(75)では RH=20% でラメラ構造の秩序が最も高くなり、RH>30% ではアモルファスとなった。また、PSx(60)ではいずれの湿度においてもアモルファスであった。これらの結果から、自己集合形成には中和が重要であることが示唆された。現在のところ、分子内および分子間でイオン基が凝集することで、主鎖と側鎖が相分離してラメラ状に自己集合するモデルを考えている (図 1b)。加湿によるラメラ周期の増大は、イオン凝集レイヤーへの吸湿による構造の膨潤のためと考えられる。また、乾燥状態では過度にイオン凝集するためにラメラ構造の秩序が低く、適度な加湿によってイオン凝集レイヤーが整列することで秩序の向上がもたらされたのであろう。

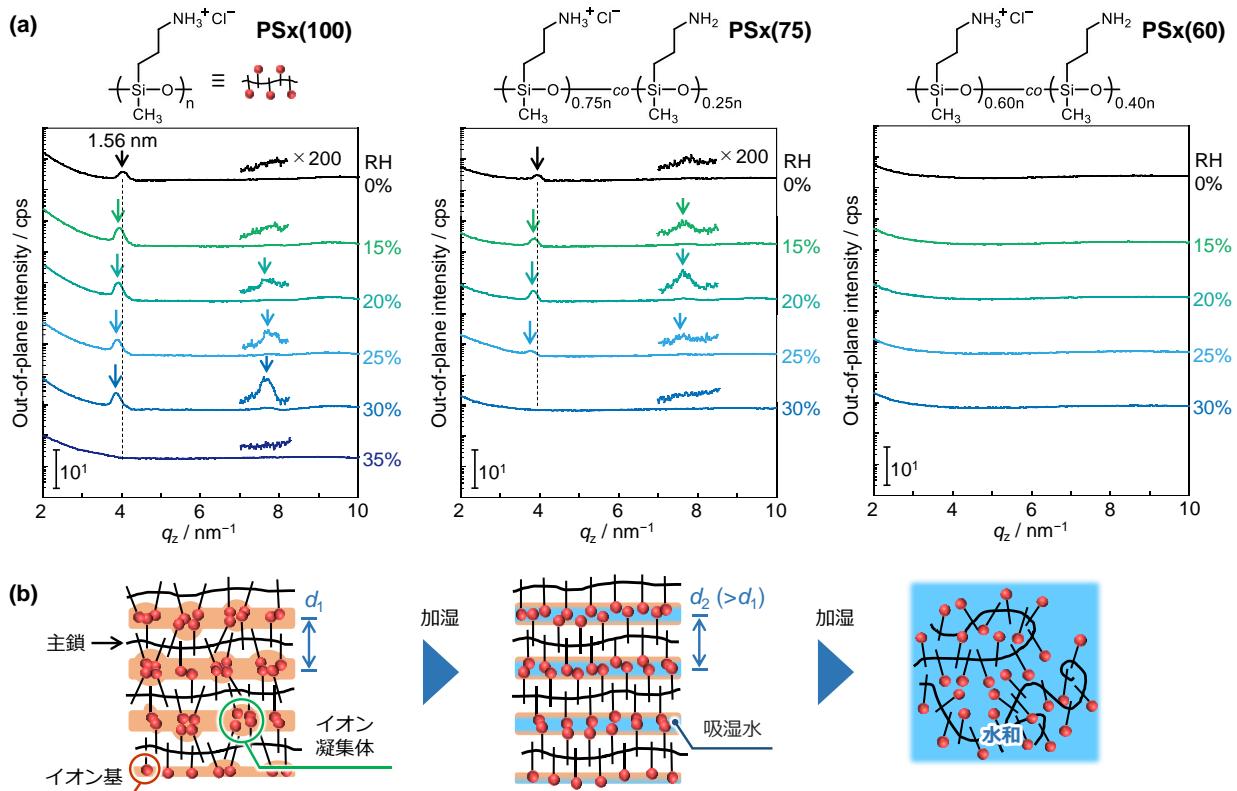


図 1. (a) 中和度の異なる直鎖状ポリシロキサンの小角 X 線散乱プロファイル  
(b) 湿度誘起自己集合の模式図

中和度は 100%を維持したまま、ジメチルシロキサン (DMS) との共重合体を設計した。その結果、DMS ユニットの増加にともないラメラ構造の秩序が増し、ラメラ構造の形成にはイオン凝集が必要である一方でイオン基密度も重要なことも明らかとなってきた(図 2)。さらに、DMS ユニットの増加にともないラメラ周期が長くなることもわかった。イオン基密度を減らすことにより、イオン基間の距離が離れイオン凝集しづらくなる。そこで、主鎖が屈曲してイオン基同士の距離を近づけてイオン凝集する結果としてラメラ周期が長くなるのだと考察した(図 3)。これらの成果は Macromolecules 誌に採択されるとともに、Supplementary cover に選出された(業績 4)。

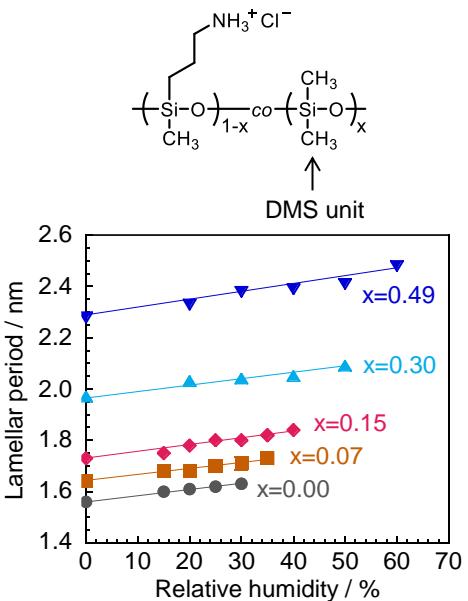


図 2. DMS ユニット導入によるラメラ周期の変化

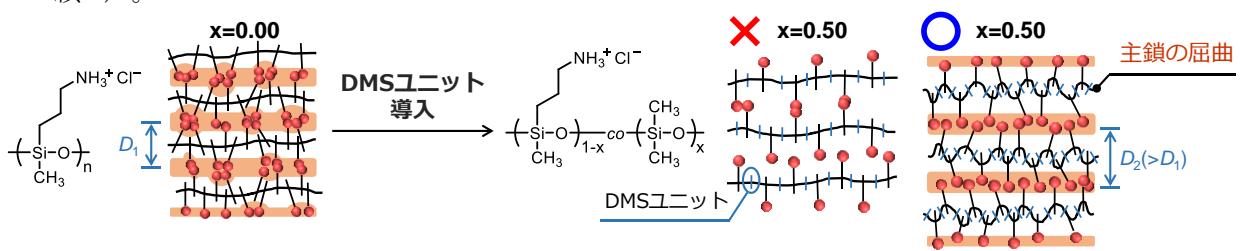


図 3. ラメラ周期伸長の考察

PSx(100)に部分的にメルカプト基を導入したポリシロキサンを合成した。水晶振動子マイクロバランス (QCM) 測定用の基板にあらかじめ修飾させたビニル基と、当該ポリシロキサンとの間でのチオール・エン反応を利用して、中和ポリシロキサンの超薄膜（膜厚約 1 nm）を QCM 基板に調製した（図 4a）。QCM 基板を調湿試料チャンバーに入れて振動数の湿度依存性を追跡することで、膜の重量変化を評価した。QCM 基板に調製した膜厚 300 nm のスピニコート膜は加湿にともない連続的に膜重量が増加する一方で、超薄膜は RH~30% で膜重量の増加が停止した（図 4b）。これは、スピニコート膜では絶乾状態からの加湿にともない連続的に吸湿が進行するのに対して、超薄膜では RH~30% に到達した段階でいったん吸湿しなくなることを示している。超薄膜をさらに加湿すると、RH>50% で再び膜重量が増加し、吸湿が再開した。X 線反射率測定の結果から、超薄膜は RH=30~50% の領域において、収着水と中和ポリシロキサンとが混合した分子レベルの厚みのレイヤーを形成することが分かっている。このとき、イオノン基に収着した水分子の水素結合様式がバルク水における様式とは異なるため、水の連続的な収着が起こりにくいのだと考察している（業績 3）。超薄膜の分子設計を変化させたり計算科学の手法を取り入れたりと多角的に解析することで、引き続き超薄膜の吸湿挙動のメカニズムを明らかにしていきたい。

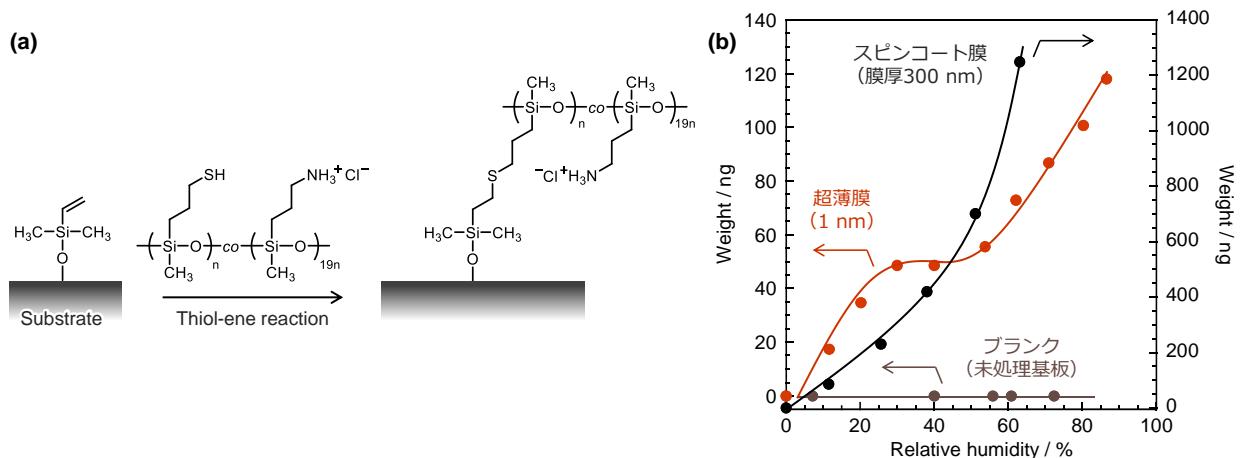


図 4. (a) ポリシロキサン超薄膜の調製スキーム  
(b) 膜厚の異なるポリシロキサンの吸湿モード

有機無機複合材料への展開も検討した。中和ポリシロキサンはリオトロピック液晶 (LLC) とよく相溶することが申請者のこれまでの研究から分かっており、中和ポリシロキサンと LLC を混合することで、通常は水の中で扱うリオトロピック液晶相を湿度でマニピュレーションする手法を開発してきた (M. Hara *et al.*, *Chem. Commun.* (2018), *ACS Appl. Polym. Mater.* (2020))。ここで、可視波長領域に吸収をもつ Brilliant yellow (BY) と呼ばれる LLC 分子が存在する (図 5a)。BY は直線偏光照射にて高い二色性を発現するが、高湿度環境では二色性が保持されないという課題があった。スルホン酸ナトリウム型の中和ポリシロキサンである PSSV は BY と良く相溶し、PSSV および BY、光ラジカル発生剤との複合系からなるスピニコート膜は直線偏光可視光の照射によって高い二色性を示した。このとき、膜中で BY は分子同士が積層した力

ラムナー構造体を形成しており、カラムナー構造体のドメイン間に PSSV が偏析した状態となっている（図 5b）。PSSV の一部に光架橋性の官能基を導入しておくことで、光配向した BY 膜に紫外光を照射するとポリシロキサンマトリクスを架橋させることができる。紫外光照射前のスピンドルコート膜を RH=90% の高湿度環境に曝して 2 時間が経過すると、分子配向の程度を示すオーダーパラメータ  $S$  が急激に減少した（図 5c）。吸湿水によって BY カラムナー構造体の光配向が崩壊したためである。一方で、紫外光照射にてマトリクスを架橋させることで、RH=90% の高湿度環境にスピンドルコート膜を 4 時間以上曝しても二色性は保持された（図 5d）。このように、中和ポリシロキサンは LLC 材料との複合化による有機無機複合材料の機能化にも展開可能なことが示された。

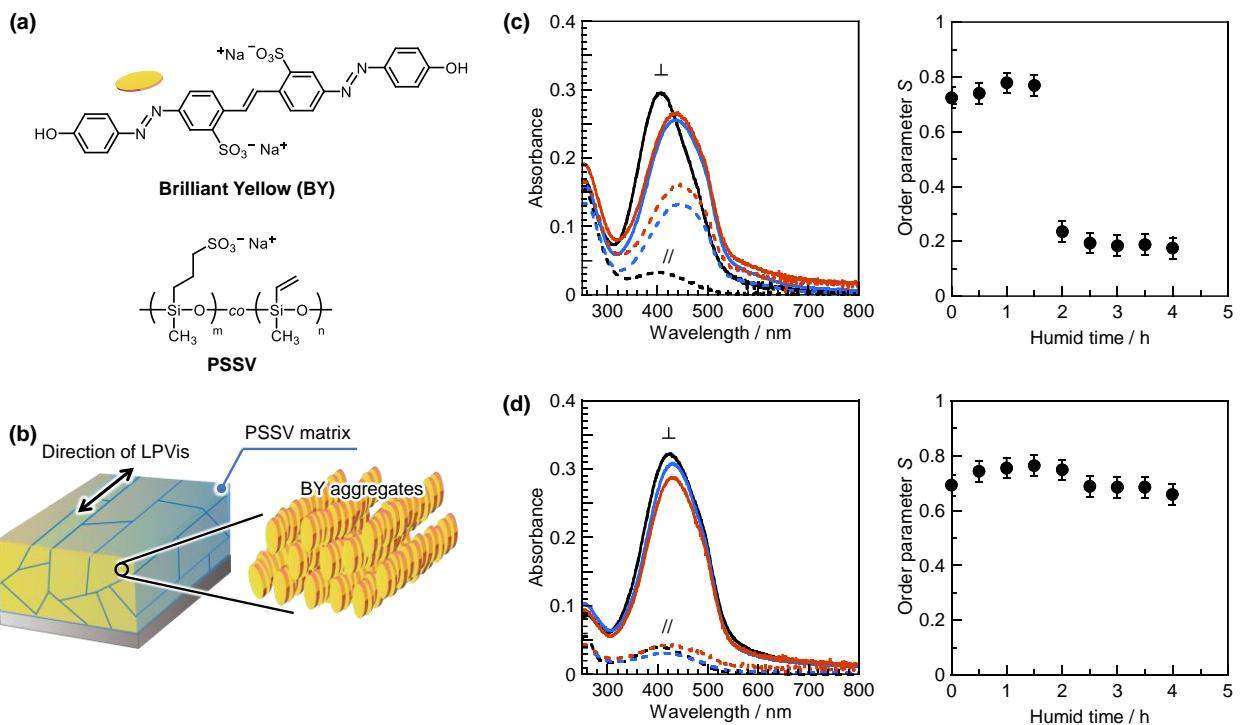


図 5. (a) BY および PSSV の構造式、(b) PSSV マトリクス中で光配向した BY カラムナー構造体、(c, d) 光配向させた BY カラムナー構造体を RH=90% 環境に曝した際の偏光紫外可視吸収スペクトル変化とオーダーパラメータ  $S$  の推移 (c: 紫外光照射前、d: 紫外光照射後、 $\perp$  および  $\parallel$  は偏光可視光の照射方向、黒線: 加湿 0 時間、青線: 加湿 2 時間、赤線: 加湿 4 時間)

**【展望】** 本研究では、アミノ基を含む直鎖状ポリシロキサンがラメラ状に自己集合することを見いだした。また、自己集合の秩序や耐湿性には中和度やイオン基密度が関係することを明らかとした。中和ポリシロキサンの堅硬性の起源として、ラメラ状自己集合構造が関係している可能性が示唆された。さらに、超薄膜化によって吸湿モードが変化することも見いだした。液晶材料との複合化も可能であった。単純な構造式で合成も簡便であり、かつ半世紀以上前から産業界で広く展開されているポリシロキサンにおいて様々な特異的機能が見いだされたことは意義深い。本研究成果はポリシロキサン材料の新たな設計指針の提案につながるとともに、高分子材料全般の機能化や低炭素・脱炭素社会実現にも貢献しうるであろう。今後は、ハロゲン種を変化させた際の自己集合挙動を評価し、分子構造と各種機能の相関を詳細に調べていく。

## 【業績】

1. M. Hara\*, A. Masuda, S. Nagano, T. Seki\*, *Crystals*, **13**, 326 (2023).
2. C. Kawakami, M. Hara\*, S. Nagano, T. Seki\*, *Langmuir*, **39**, 619-626 (2023).  
Supplementary cover に選出
3. M. Hara\*, Y. Ueno, S. Nagano, T. Seki, *J. Fiber Sci. Technol.*, **78**, 169-177 (2022).
4. M. Hara\*, A. Kodama, S. Washiyama, Y. Fujii, S. Nagano, T. Seki\*, *Macromolecules*, **55**, 4313-4319 (2022).  
Supplementary cover に選出