

原 光生 (名大院工)

自然界には潮解や吸湿現象を巧みに機能に結び付ける動物や植物が存在する。我々はこのような自然界の生物に倣い、潮解・吸湿現象の利活用による材料の機能化に取り組んでいる。これまでに、直鎖状ポリシロキサン全モノマー単位にアンモニウム塩を導入した PAmMS が吸湿性を示し、かつ吸湿量によって弾性率が 1 億倍変化することを見いだしてきた¹⁾。PAmMS は乾燥状態でラメラ状に自己集合し、その秩序が加湿によって向上する挙動も最近明らかにした²⁾。この結果は、PAmMS 内でナノメートル周期の水のレイヤー (ナノ水圏) が形成され、その水圏サイズを湿度にて精密に制御できることを示唆している。本講演では、直鎖状ポリシロキサンの中和度やイオン基密度を変化させた際の自己集合挙動やナノ水圏のモルフォロジー制御について最近の成果を報告する。

塩酸の存在下、3-アミノプロピルジメトキシシメチルシラン (AmMS) とジメトキシジメチルシラン (DMS) を任意のモル比で混合し、直鎖状ポリシロキサンの共重合体 PAmMS-co-PDMS(x) を合成した (Fig. 1a)。ここで、x は共重合体における DMS ユニットのモル分率を示す。また、共重合体中のアミノ基は全て塩酸で中和したものを実験に用いた。各ポリマーに対して濃度 5 wt% のメタノール溶液をそれぞれ調製し、スピコート法にて厚さ約 400 nm の膜を得た。スピコート膜の湿度制御下の斜入射小角 X 線散乱 (GI-SAXS) 測定によって自己集合構造の湿度応答挙動を評価した。

湿度制御 GI-SAXS 測定の結果、ラメラ構造に由来する散乱が観測された。一次散乱ピークから算出したラメラ周期を Fig. 1b に示す。いずれのポリマーにおいても加湿によってラメラ周期が線形的に増大し、x が大きくなるにつれてラメラ由来の散乱がより高湿度領域まで観測された。また、同一湿度で比較した場合、x の増加にともなうラメラ周期も増大した。加湿によるラメラ周期の増大は吸湿水によって親水ドメインが膨潤したためと考えられる。x の増加にともなうラメラ周期の増大に関しては Fig. 1c を用いて考察する。ここで、PAmMS-co-PDMS(0.00) のラメラ面間隔を L_1 とする (I)。ポリマーのアンモニウム塩ユニットの半分を単純に DMS ユニットの置換すると、モデル II を描くことができる。モデル II ではイオン基が疎らに分布し、イオン凝集の形成に不利なイオン基配置であることが分かる。イオン凝集体形成のために主鎖の屈曲が生じる結果、ラメラ面間隔 L_2 は L_1 よりも広がる (III)。これが x の増加でラメラ面間隔が増大した理由だと考えている。講演では、中和度や側鎖イオン基密度が自己集合に与える影響についても言及する。

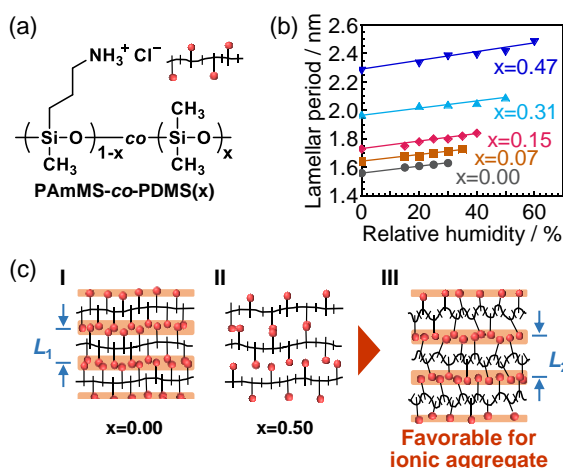


Figure 1. (a) Chemical structure of PAmMS-co-PDMS(x). (b) Lamellar period of the copolymers obtained by GI-SAXS measurements under humidification. (c) Plausible models of the lamellar structure as increasing x.

1) M. Hara, Y. Iijima, S. Nagano, T. Seki, *Sci. Rep.*, **2021**, *11*, 17683.

2) M. Hara, A. Kodama, S. Washiyama, Y. Fujii, S. Nagano, T. Seki, *Macromolecules*, **2022**, *55*, 4313.

PROFILE

原 光生 (名古屋大学大学院工学研究科 助教)

2007年富士フイルム入社、2009年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程入学、2012年同課程修了。博士(工学)。2010年からの2年間は日本学術振興会特別研究員(DC2)を兼務。2012年より現職。専門分野は、高分子材料、液晶材料、分子組織化。主な受賞歴は、高分子学会関西支部ヤングサイエンティスト講演賞(2022年)、繊維学会奨励賞(2022年)、高分子研究奨励賞(2018年)など。近年の解説は、*化学と工業*, **2021**, *74(10)*, 728、*Polym. J.*, **2019**, *51*, 989。