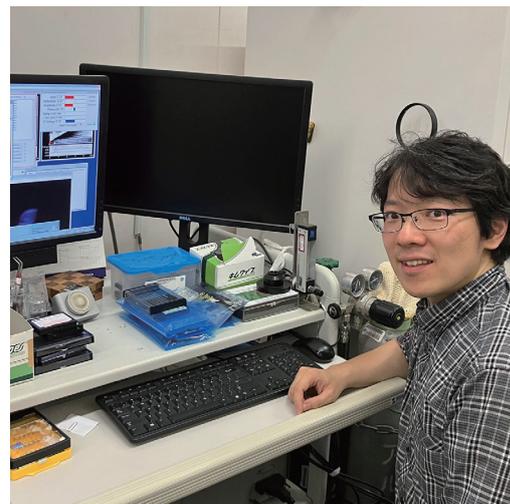


早稲田大学 理工学術院／ナノ・ライフ創新研究機構
須賀健雄 准教授

高機能化に加えて、省エネ・環境低負荷、サステナビリティに配慮した高分子材料の研究・開発に取り組む。反応性高分子に着目し、ナノ構造の形成や環境適応、資源循環型の新しい機能性高分子材料の創出を目指す。2013年高分子学会研究奨励賞を受賞。



機能性高分子：新たな素材を生み出す魅力

高分子(化合物)は分子を鎖のように繰り返すことができる巨大な分子で、プラスチックやゴム、化学繊維などの合成高分子は、私たちの生活のあらゆる場面で登場する汎用性の高い素材・材料です。その中で私が研究対象とする機能性高分子は、「機能性」という言葉に表されるように、導電性、光学特性や親水性などニーズに応じた付加価値の高い高分子材料を指します。その開発にあたっては、①狙った機能を持つ構成単位(モノマー)の分子レベルでの設計、②それらを繋ぐ重合反応による合成、③期待する機能が発現するかどうかの検証、を繰り返すことで機能を高めていきます。構造・電子材料から医療・バイオマテリアルに至る幅広い分野で、国内外で研究開発が盛んに進められる中、IoT社会など私たちの便利な生活を陰で支える高機能材料の追求に加え、SDGsに見られる持続可能な社会に向けた省エネプロセス、循環型材料など、機能性高分子を取り巻く研究開発も大きく変わりつつあります。多様な要求に応えるべく研究室で学生たちと試行錯誤する日々ですが、ここでは、「反応性高分子」、「その場(in-situ)反応」をキーワードに私たちの最近の研究成果についてお話ししたいと思います。反応性高分子とは、ある条件下でさらに化学反応するポテンシャルを持った高分子のことです。通常、フラスコ(反応器)で合成された多くの高分子は最終製品として成型加工されそのまま使用されますが、半導体プロセスに不可欠なフォトリソグレイブなどは、光照射によって溶解性が変化し、微細構造を生み出す反応性高分子の代表例です。同様に、フラスコ(反応器)の外で化学反応し活躍する、ちょっと切り口の異なる3つの反応性高分子をご紹介します。

ナノ構造制御に向けたUV硬化技術の適用

きめ細やかな性能を実現する高機能素材・材料、例えば、タッチパネルに使用される透明度を維持したまま光の映り込みを防ぐ機能性フィ

ルムやコーティングの設計では、それぞれの機能を持ったポリマーAとポリマーBを単に混ぜるだけでは相性の悪い水と油のようにうまく混合することができず濁りが発生し目的の機能を得られません。つまり、分子レベルで高分子を設計するだけでは不十分で、高分子同士をどのように集めるかという、高次構造まで配慮した設計が求められるところに難しさ(奥深さ)があります。このような課題を解決するために私たちが開発したのが「光解離性高分子ドーマント」という反応性高分子です。普段はドーマント(dormant)の言葉通り「休眠・寝ている」のですが、光照射によってその高分子の末端の反応性を「起こし」、重合反応を再開、精密制御することで、ドーマントポリマーAとポリマーBを直接化学結合で繋いだブロック型高分子(AAA...ABBB...B)を与えます。互いに嫌いなポリマーAとポリマーBも、直接繋がれると離れられません。仕方なく可能な範囲でポリマーA同士、ポリマーB同士が集まり、結果的に数十ナノメートルと言う小さなスケールで程良く混ぜり合うことになります。このような構造をマイクロ相分離構造と呼びますが、UV硬化でその特徴的なナノ構造をその場形成、固定化できるところに本技術の優位性があります(図1)。目に見えないサイズで程良く混ぜることで、先の例では、屈折率の異なるポリマーをナノス

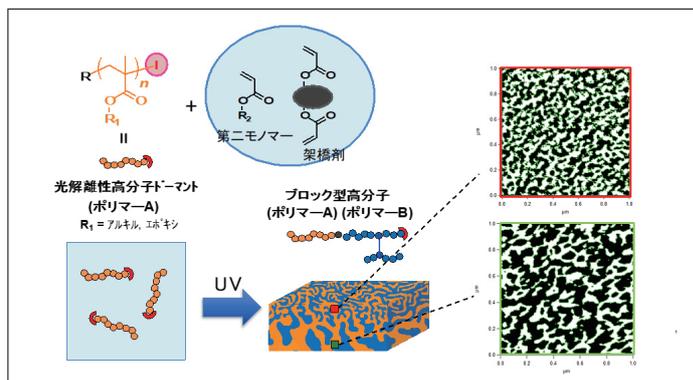


図1 光解離性高分子ドーマントを用いた精密UV硬化による傾斜ナノ構造を有するコーティングの例



ケールで混合させることとなり、高い透明度と光の映り込みを抑制した新素材として、タッチパネルなどディスプレイへの応用が期待されます。もちろんこれはほんの一例で、デバイスや半導体作製に不可欠なフォトリソなど、新素材の開発ニーズも無限に存在するため、研究テーマとして興味が尽きることはありません。

光反応性高分子を用い、サイズの制御や機能部位の傾斜分布などを制御する本手法を私たちは「精密UV硬化」技術と呼び、基盤技術として産学連携で精力的に研究を進めています。幸いインキ、塗料、コーティングなど産業上汎用されるロールtoロールのUV硬化プロセスにも容易に組み込むことができ、省エネプロセスの観点でも高く期待されています。

微量CO₂を捕まえ、機能を発現するよりスマートな材料

pH、熱、光などに刺激応答性を有し、カメレオンの色変化のように可逆的に機能が変化するコーティングは、スマートコーティングとして数多く研究されていますが、2つ目の例として紹介するのは、トカゲの尻尾のように機能を繰り返し再生する反応性ポリマーです。CO₂回収技術として知られるアミン誘導体にはCO₂が付加し、温度によって可逆的に吸収と放出を繰り返します。私たちは、アミンを2つ繋いだジアミン構造を精密設計し、CO₂との相互作用をより強め、水中浸漬するだけで、水中に溶け込むわずかなCO₂ (300ppm)でも自発的に捕捉・固定化し、両性イオン(正・負イオンを有する構造)を形成することを見出しています(図2)。生じた両性イオンは超親水性を示し、水で汚れをサッと洗い流せるコーティングや海洋生物が付着しにくい環境低負荷の防汚塗料として船舶などへの適用が期待されています。表面摩擦しても奥にあるジアミンが繰り返しCO₂を捕まえて機能が再生するユニークな材料で、使用環境下に適応し、その場反応で所望の機能を発現する環境適応型の反応性高分子と言えます。

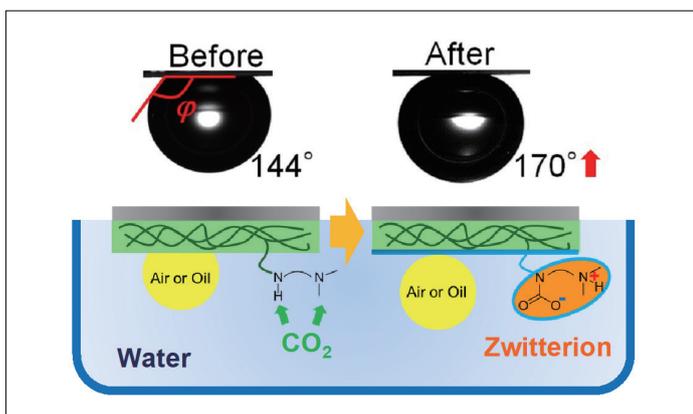


図2 水浸漬だけでCO₂を捕まえ、超親水性・防汚性を発現する反応性コーティング

可逆的な結合組み換え反応とマテリアルリサイクル

熱・光刺激などにより切断・再生が繰り返し可能な「動的共有結合」と呼ばれる共有結合を有する反応性ポリマーは、自己修復性、形状記憶性の付与に加え、特にリサイクル性の観点で近年注目を集めています。しかし、その多くは100℃程度で熱解離してしまうため、実用材料への適用が困難です。私たちは、高温まで乖離しにくい新たなディールス・アルダー(Diels-Alder; DA)付加体と呼ばれる化合物を探索し、使用温度域の大幅な改善に挑戦しています(図3)。このような機械強度・熱安定性を保持しながら、反応性を秘めた架橋高分子材料のマテリアルリサイクル技術は、不溶不融で一度作ると廃棄の道しかなかった熱硬化樹脂などの再利用を可能にし、サステナビリティ、資源循環の観点で新しい機能性高分子材料の開発につながっていきます。

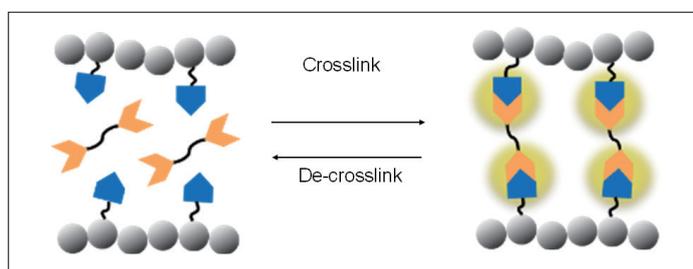


図3 可逆的な結合組み換え反応によるリサイクル可能な架橋高分子

以上、私たちが研究展開する反応性高分子を3例ほど紹介しましたが、いずれもフラスコ(反応器)の中で作られたポリマー自体が完成品ではなく、フラスコの外でもう一段階成長、変化してくれるユニークなポリマー群と言えます。隠れた才能、高いポテンシャルを持つ反応性ポリマーと同じように、実験・研究に取り組む学生たちも大学と言う器の中で完成するのではなく、研究を通じ多くを学び、吸収して、大学の外で将来飛躍してくれることを願い日々研究に取り組んでいます。

参考文献

- [1] Suga, T., Aoki, K., Nishide, H. "Ionic Liquid-Triggered Redox Molecule Placement in Block Copolymer Nanotemplates toward an Organic Resistive Memory" ACS Macro Letters, 2015, 4, 892-896.
- [2] Suga, T., Aoki, K., Yashiro, T., Nishide, H. "'Click' Incorporation of Radical/Ionic Sites into a Reactive Block Copolymer: A Facile and On-Demand Domain Functionalization Approach toward Organic Resistive Memory" Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37, 53-59.
- [3] M. Kojima, L. Xue, K. Oyaizu, H. Nishide, T. Suga, "Combination of Poly(3-butylthiophene) Hole-Transporting Layer and Butylammonium Interface Passivation to Improve an Inorganic Perovskite Solar Cell", ACS Applied Polymer Materials 2023, 5, 4100-4105.
- [4] Feng, Y., Yang, L., Qu, G., Suga, T., Nishide, H., Chen, G., Li, S. "Optimizing the Interdomain Spacing in Alicyclic Polythiourea toward High-Energy-Storable Dielectric Material" Macromolecular Rapid Communications, 2020, 41, 2000167.
- [5] Wang, Y., Nakamura, R., Suga, T., Li, S., Ohki, Y., Nishide, H., Oyaizu, K. "Facile Synthesis of Isotactic Polyacrylonitrile via Template Polymerization in Interlayer Space for Dielectric Energy Storage", ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2, 775-781.