

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05625

研究課題名(和文) 機能性ゲスト分子と共結晶化する耐熱性ポリマーの高秩序・高機能システムの創製

研究課題名(英文) Development of highly functional system with high regularity of orientation produced by heat-resistant polymers able to co-crystallize with functional guest molecules

研究代表者

板垣 秀幸 (Itagaki, Hideyuki)

静岡大学・教育学部・教授

研究者番号：10159824

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ゲスト分子と共結晶することが知られているシンジオタクチックポリスチレンなどの耐熱性プラスチックを用いて、低分子の有機化合物だけでなく、有機金属錯体、金属塩、導電性ポリマーなどをゲストとして共結晶化させることに成功し、さらにキャスト溶媒や延伸処理などで高度に配向させることにも成功した。ゲスト分子になりにくい分子の場合、ゲスト分子交換法がある程度利用できることがわかったが、既に配向させた共結晶を別のゲスト分子に置き換える場合に、配向性がある程度減少することが申請者独自の偏光蛍光強度回転角度分布法で明らかになった。結果的に、機能性ゲスト分子と共結晶化する耐熱性ポリマーシステムの構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：Syndiotactic polystyrene (SPS) is known to be the typical heat-resistant polymer able to co-crystallize with guest organic molecules. We developed our ways of producing its co-crystalline phases by processing SPS films with organic compounds or solutions containing metallic salts or organometallic compounds. Finally we succeeded to produce SPS/organometallic compounds co-crystalline films containing mercury, copper, etc., and SPS co-crystalline films with electroconductive polymers such as polyaniline. Moreover, we could obtain these co-crystallized polymer films with high regularity of orientation by uniaxial stretching and/or changing the solvents when the SPS solutions were cast to produce films. The degree of orientation was determined by our ways of measuring polarized fluorescence intensities of guest molecules together with WAXD. By these measurements, we found that the orientation was not perfectly kept to be the same when the films were processed by the guest exchange method.

研究分野：高分子化学、材料科学

キーワード：シンジオタクチックポリスチレン コンポジット 電導性 配向結晶化 ポリフェニレンオキシド 耐熱性 有機金属錯体 気体吸着能

1. 研究開始当初の背景

エンジニアリングプラスチック (エンプラ) であるシンジオタクチックポリスチレン (SPS) や変性ポリフェニレンエーテルは、耐熱性も高く、成形加工性にも優れ、金属素材を軽量化する素材として有効に使われているが、近年、これらのポリマーがゲスト分子を包接・インターカレートして共結晶化する現象が報告されてきた。エンプラ素材が機能性分子や機能性ポリマーと共結晶化し、しかもそれらの結晶が高度に配向していれば、高機能な素子や素材として更なる応用が期待される。特に、80年代半ばに出光興産の石原伸英博士によって合成方法が発明されたSPSは日本製の材料ポリマーであり、有効な利用方法をアピールしていきたいと申請者は考えた。SPSの5種類の結晶構造のうち、デルタ (δ) 型・エプシロン (ϵ) 型結晶では、結晶なのに空隙があり、ゲスト分子を包接できる、という特殊性を発見したのは、Salerno大・Guerra (伊) グループで、X線構造解析などで結晶形の確定を行ってきた。申請者は、物理ゲル生成解明に光プローブ法を適用する研究で先駆的立場にあつたため、Guerra グループから協力を求められ、SPS研究をスタートし、フィルム中の蛍光物質の偏光蛍光強度をフィルムと励起光の間の角度を変化させながら測定する方法 (PFR法と略す) を開発し、SPS/ナフタレン (NP) δ 型共結晶中のNP分子の位置情報を決定することに成功し、SPS研究プロジェクトを開始した。これに先立って、Charles Sadron 研究所・Guenet (仏) グループは、当時知られていた数種類のSPSゲルでは、SPSが溶媒をゲスト分子としてポリマー・溶媒分子化合物を形成することがゲル化の要因になることを明らかにしていた。そこで、我々は、ゲル化溶媒がSPSと包接型やインターカレート型の共結晶化を行うことを見出し、その条件に当てはまる有機分子であれば、極性分子でも複素環化合物でもゲストとしてSPS

とゲル化・共結晶化できるということをも70種類近い有機化合物にSPSを溶解させて明らかにした。これらの研究を通して、申請者は、アタクチックポリスチレンであれば水を弾くはずなのに、SPS共結晶フィルムのゲスト分子と反応する化学種を溶解した水溶液にこのフィルムを浸漬すれば反応することを見だし、反応一般について特許申請を行った。SPSのゲルファイバー (実際にはSPS/溶媒 δ 型結晶形のマイクロ繊維) や固体SPS中で空隙を持つSPS結晶は、空隙を持つ強固な筐体、いわば物性にかかわらず容器として利用できる側面があることがわかった。

従って、2007年の発見以来、あまり有効には利用されてこなかった ϵ 型結晶などを、一つの入れ物とイメージして、SPS結晶の空隙に、有機金属錯体や無機化合物や、機能性ポリマーを規則的に配置して、これらのSPS共結晶に機能を発現させるシステムの構築を企画し、本計画を申請し、研究に着手した。

2. 研究の目的

本研究は、ゲスト分子と共結晶すると知られているエンプラのシンジオタクチックポリスチレン (SPS) やポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)(PPO)を用いて、(I)有機金属錯体や蛍光性有機分子をゲスト分子として三次元的にフィルム全体にわたって間隔を空けて規則的に並べ、より実用性のある機能発現を提案することと、(II)PFR法などで精密に追跡することで、ゲスト分子交換法で機能性ゲスト分子を交換する際の配向制御を確立し、高秩序で高機能をもつ耐熱性ポリマー・ゲスト共結晶システムを開発することである。特に、①有機金属錯体をゲスト分子とする δ 包接型・ δ インターカレート型・ ϵ 型の複数のSPS共結晶フィルムの作製、②SPS/PPOのブレンドフィルムの作製とこれらをゲスト分子液体に浸漬することによる共結晶化構造の解析、③分子サイズの異なる蛍光分子をゲスト

ト分子として包接した一軸延伸 SPS 共結晶フィルムをゲスト交換しながら PFR 法で追跡、について進めていくことを具体的な目的として研究を申請した。

3. 研究の方法

- (1) サンプルとしては、固体は、厚さの異なる薄膜から数mm程度のフィルムを作製して処理・測定を行い、ゲルに関しては、溶媒・濃度を変化させて、ねじ口試験管中で加熱して溶液化したものを冷却して作製し、この wet 状態、異なる温度での加熱真空乾燥による dry 状態の測定を行った。
- (2) フィルム作製は、加熱融解して高圧でフィルム化するホットプレス法と、溶媒に高温で加熱溶解させて、適切な温度でシャーレなどの容器中にキャストする方法を用いた。
- (3) 作製した SPS、PPO、SPS/PPO ブレンドフィルムなどの処理は、(A) アニール温度とアニール時間を変化させた熱処理、(B) 溶媒への浸漬時間と浸漬温度を変化させた浸漬処理、(C) 蒸気への曝露時間と曝露温度を変化させた曝露処理、(D) 温度を変えて一軸延伸やローラー延伸する延伸処理、の 4 種類の方法を行った。
- (4) 作製した SPS ゲルについては、この上にイオン液体を含む溶媒や溶液を、液量を変化させてマウントし、さらに時間を変化させて行った。
- (5) 構造決定に関しては、X 線構造解析 (WAXS : SAXS)、赤外線吸収を行い、空隙中で生成したポリマーの分子量情報については、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法 (MALDI-TOFMS)、フィルムやゲル粉末中の組成に関しては、熱重量分析、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法を用いて調べた。
- (6) フィルム中の分子の配列については、偏光で励起して、偏光蛍光強度を測定し、さらにこの試料を偏光励起光に対して一定角度ず

つ回転させて偏光蛍光強度を測定する PFR 法を駆使して決定した。

4. 研究成果

成果を箇条書きにしてまとめてみる。

- (i) シンジオタクチックポリスチレン (SPS) の ϵ 型結晶を高純度で作製する方法を開発し、ここにアニリン・ピロールなどの複素環化合物をゲスト分子として導入し、さらに、酸化重合開始剤の溶解した水溶液に浸漬するだけで、ポリアニリン (PANI) やポリピロールのような導電性ポリマーとすることに成功した。溶媒浸漬や溶媒曝露の条件を変化させ、例えばトリクロロエチレン (TCE) を溶媒とする SPS 溶液のキャストフィルムを利用することによって、SPS フィルム中の ϵ 型結晶を配向させたり、 ϵ 型結晶中の導電性ポリマーを配向させたりすることに成功した。フィルムを洗浄し、構造解析をすることで、これらの導電性ポリマーは、SPS ϵ 型結晶中のチューブ状の空隙中に生成していること、即ち SPS と共結晶化していることが確認された。MALDI-TOFMS によってこの PANI の分子量を測定すると、無配向性の SPS ϵ 型結晶フィルムでは 8 量体程度、TCE を溶媒とする SPS 溶液のキャストフィルム中では、連続した ϵ 型結晶のために、15 量体のものまで得られたことがわかった。従って、新たなコンポジットの精妙な作製方法としても利用できることを示すことができた。この研究は、現在、 ϵ 型結晶中のチューブ状の空隙で重合する分子をカルバゾール、ジプロモチオフェンなど種類を変えて計画を進めている。
- (ii) SPS 結晶フィルムとしては、SPS とゲスト分子であるピリジン塩化銅の共結晶フィルムの作製と、その生成機構の解明に成果を得た。2 位と 4 位のピリジン誘導体 (置換基はアルキル基・ビニル基など) を比較した実験で、2 位の官能基は 4 位の官能基と比べ、SPS との包接型の共結晶化を妨げ、主鎖のコンフ

オレーション構造にも影響を及ぼすのに対し、4位に置換基を持つ場合はSPSとピリジン置換体塩化銅錯体との共結晶化がおりやすいことが明らかとなった。特に、安定な直線構造を形成する4-ビニルピリジンを配位子とした塩化銅(II)錯体は洗浄後もフィルム中に存在するほど強固な共結晶を形成した。

(iii) 他の耐熱性ポリマーであるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)(PPO)との共結晶化について、①SPSとPPOの混合比の異なるトルエン溶液からキャスト法でフィルム化し、アニール法、溶媒浸漬法、蒸気暴露法を併用して諸条件を試みたが、SPSの結晶化速度が速いために、ブレンドフィルムから共結晶化させることはうまくはいかなかった。ただし、両者の相溶性のよさは、SPS側鎖フェニル基とPPO主鎖フェニレン基の相互作用による蛍光ピーク波長が、量比でシフトするなど、蛍光スペクトルで確認できることはわかった。②SPS ϵ 型結晶の空隙に2,6-ジメチルフェノールを導入して重合することでSPS/PPOフィルムを作製する試みは成功したが、PPOの導入が低すぎるので更に改善中である。

(iv) 粒径が10 nm~20 nmの銀ナノ粒子を均一に分散させたSPSフィルムの作製には成功し、その物性について知見を得た。

(v) 結晶フィルム作製にはSPS物理ゲル状態の活用も重要と考え、SPS/イミダゾール誘導体ゲルやSPS/ピリジンゲルに水銀(II)イオン硝酸水溶液をマウントしてゲスト複素環分子が水銀(II)との錯形成を行うことなどを確認した。このことは、SPSゲルが、水銀(II)イオンを吸着し、水のある程度浄化する実験に成功したことを意味するとともに、有機金属錯体をゲルに導入する方法として、SPSゲルの上に交換したい溶液や溶媒をマウントすることで、溶媒交換およびゲスト交換が可能なことを意味しており、SPSゲルからの有効な合成方法を開発することに成功したといえる。

(vi) (v)の方法を利用してSPS/イオン液体のゲルマテリアルの創製に成功した。1つは、ピリジニウム系・イミダゾリウム系の10種類ほどのイオン液体を、SPS/ピリジンゲルなどの上にマウントする実験から、最終的に、1-butylpyridinium bromide ([C4py]Br)の含量の高いSPSゲルの作製に成功し、このゲル断片が導電性で、しかも[C4py]Br自体よりも電導度が高いことを示すことに成功した。絶縁体のSPSを筐体とした導電性ソフトマテリアルの作製に成功したといえる。

(vii) (v)の方法を利用してSPS/クロロホルムゲルをもとに、ゲスト分子としてN,N-ジエチルジチオカルバミド酸銀(AgDDC)を含むゲルを作製した。このゲル上にヒ素水溶液をマウントすると、ゲル中のAgDDCがヒ素と定量的に反応してAs(DDC)₃となるために、ゲルが赤色化し、銀が析出する。ヒ素を検出したり、回収したりするゲルマテリアルの創製に成功した。

(viii) 液体浸漬や気体曝露だけではSPSとの共結晶ゲスト分子になりにくい分子も、先に他の分子とSPS共結晶にしてからゲスト分子交換を行うと共結晶する場合がある。この交換について量的な情報は得やすいものの、ゲスト分子の配向の保持についての情報はWAXSなどでは見積もりづらい。我々は偏光蛍光を利用する偏光蛍光回転角度分布(PFR)法で、ゲスト分子の交換が、結晶化度に大きな影響を与えない場合でも、配向性を乱していることを明らかにし、配向度変化の程度について定量化することに成功した。また、 ϵ 型結晶の空隙の穴がホットプレス法で作製したフィルムと、TCEキャスト法で作製したフィルムで異なっており、アントラセンのような分子を ϵ 型結晶の空隙に誘導することで、空隙の配列方向についての空間的情報を得ることに成功した。

以上、申請時の目標を達成することに成功

した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Modified Vonk's Method to Determine Crystallinity and Crystal Distortion in Polymers. *J. Macromol. Science Part B. Physics*, 査読有, 2018 (印刷中)
T. Asano, S. Sano, T. Okabe, T. Sano, H. Itagaki,* C. Sawatari, Md. F. Mina
10.1080/00222348.2018.1459404
- ② Clarification of the inner microenvironments in poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels in macrogel and microgel forms using a fluorescent probe technique. *European Polym. J.*, 査読有, 2018, 99, 277-283.
10.1016/j.eurpolymj.2017.12.030
- ③ Polymerization of Aniline in Tubular Cavities of the Crystalline Phase of Syndiotactic Polystyrene: Proposal of a Preparation Method of Sophisticated Polymer Composite. *ACS Macro Letters*, 査読有, 2017, 6, 1099-1103. H. Itagaki,* T. Sano, T. Okabe, S. Sano, H. Ebihara, F. Tomono, H. Dohra
10.1021/acsmacrolett.7b00661
- ④ Fluorescence behavior of syndiotactic polystyrene and its derivative: formation of a ground-state dimer in the solid state. *European Polym. J.*, 査読有, 2017, 90, 114-121. T. Sano, A. Uchiyama, T. Sago, and H. Itagaki*
10.1016/j.eurpolymj.2017.02.041
- ⑤ Volume Phase Transition of Chemically Crosslinked Curdlan Hydrogels Dependent on pH. *ACS Biomaterials Science*

& Engineering, 査読有, 2016, 2, 752-757. H. Itagaki, T. Koshino, T. Ito, T. Sano, D. Ito, H. Sugimura

10.1021/acsbiomaterials.5b00503

- ⑥ Information on Microenvironment in Amorphous Region of Polymer Films Revealed by PFR Method. *Macromol. Symp.* 査読有, 2016, 359, 54-62. H. Itagaki,* T. Sago
10.1002/masy.201400250
- ⑦ Decisive properties of solvent able to form gels with syndiotactic polystyrene. *Polymer*, 査読有, 2015, 67, 118-127.
J. Mochizuki, T. Sano, T. Tokami, H. Itagaki*
10.1016/j.polymer.2015.04.042

[学会発表] (計 29 件) 発表者*

- ① 海老原寛英*、舞田知里、佐野匠、板垣秀幸
PFR法で測定するシンジオタクチックポリスチレン共結晶フィルムのゲスト分子交換過程の配向変化情報、第66回高分子討論会、2017.
- ② 海老原寛英*、岡部俊彦、佐野照太、佐野匠、板垣秀幸：高純度で配向性のあるシンジオタクチックポリスチレン ϵ 型結晶フィルムの作製、第66回高分子学会年次大会、2017.
- ③ 岡部俊彦*、佐野匠、久保山裕衣、伊達花菜、板垣秀幸：シンジオタクチックポリスチレンとピリジン誘導体塩化銅錯体との共結晶化挙動、第65回高分子討論会、2016.
- ④ T. Sano,* Y. Kuboyama, T. Okabe, H. Itagaki：Syndiotactic polystyrene films co-crystallized with organometallic complex and conductive polymer. *PACIFICHEM2015*, 2015.
- ⑤ D. Ito,* H. Itagaki：Clarification of the structural dependency of the inner microenvironments of poly(*N*-isopropyl-

acrylamide) gels using a fluorescent probe technique. PACIFICHEM2015, 2015.

〔図書〕（計2件）

- ① 板垣秀幸：SPS ϵ 型結晶中への導電性ポリマーの導入とその耐熱特性、『樹脂の高耐熱化と応用技術』、技術情報協会、2018（7月出版予定）
- ② 佐野匠、板垣秀幸：蛍光測定及び紫外可視分光測定によるシリカナノ粒子分散水溶液の濃度決定について、pp. 60～61、佐野匠、板垣秀幸：紫外可視分光測定による化学修飾シリカナノ粒子の官能基導入量決定法について、pp. 62～63、『粉体・微粒子分析 テクニック事例集』（全 399 頁）、技術情報協会、2015.

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：シンジオタクチックポリスチレンを含む成形体を製造する方法、及び複合成形体を製造する方法

発明者：板垣秀幸、佐野匠、岡部俊彦

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2015-164760

出願年月日：平成 27 年 8 月 24 日

国内外の別： 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

板垣 秀幸 (ITAGAKI, Hideyuki)

静岡大学・教育学部・教授

研究者番号：10159824