

令和元年6月6日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05906

研究課題名(和文)環境調和高分子のコンホメーション特性と構造・物性・機能相関の解明

研究課題名(英文)Elucidation of conformational characteristics and structure-property-function relationships of environmentally friendly polymers

研究代表者

笹沼 裕二 (Sasanuma, Yuji)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：30205877

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：生分解性ポリマー、炭酸ガス为原料とするポリマー、植物由来の原料から合成されるポリマーについて、モデル化合物を用いた分子軌道法計算とNMR実験、および高分子鎖の回転異性状態法の統計力学計算でコンホメーション特性と構造・物性・機能相関を明らかにした。周期境界条件の密度汎関数法計算を高分子結晶に応用し、構造最適化、分子間相互作用と結晶弾性率の定量的な評価を可能にし、結晶構造と熱的性質および力学物性との関係を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：量子力学と統計力学・熱力学を融合させた高分子の構造解析と物性評価の方法を確立し、それをグリーンポリマーに適用し高分子の構造・物性相関を解明した。換言すると、シュレディンガー方程式から様々な状態にあるポリマーの構造と物性を予測する理論的な方法論を構築した。

社会的意義：ほぼすべての環境に優しいポリマーのコンホメーション特性と基礎物性、ポリマーが実際に使われる固体状態の諸物性の発現機構を構造との関係で解明した。地球温暖化やプラスチックの海洋汚染の対策の一つとして、どのポリマーをどの様にどの環境で利用すべきかの情報を社会に提供できる。

研究成果の概要(英文)：Conformational characteristics and configurational properties of biodegradable, CO₂-based, or plant-based polymers have been investigated from molecular orbital calculations and NMR experiments on their model compounds and the rotational isomeric state calculations for the polymers themselves. Based on the information thus established, the structure-property-function relationships of the environmentally friendly polymers have been elucidated. The density functional theory calculations under periodic boundary conditions have been applied to a number of polymer crystals. The crystal structures were optimized, intermolecular interaction energies and crystalline moduli were evaluated, and the correlations between the crystal structures and thermal and mechanical properties have been discussed.

研究分野：高分子の構造と物性

キーワード：環境調和高分子 コンホメーション特性 構造・物性相関 回転異性状態の統計力学 周期境界条件の
分子軌道法 分子間相互作用エネルギー 結晶弾性率 NMR

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、それまでにポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートの芳香族ポリエステルコンホメーション解析を手掛けた。そこで築いたポリエステルの扱い方を、ポリヒドロキシブチレート、ポリ乳酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートの生分解性ポリエステルに拡張し、それらのコンホメーション特性を明らかにするとともに、溶液・融液物性、結晶構造、立体特異性触媒と生成ポリマーの物性との関係、分解酵素との相互作用、分解酵素の選択性をコンホメーション特性の観点から統合的に解釈した。これを機に、生分解性ポリマーと炭酸ガスから合成されるポリマーをほぼ網羅的に研究し、高分子合成、成形加工、生化学、生物学(微生物学)分野との橋渡し役を果たしたい。それが本研究の動機である。

2. 研究の目的

生分解性ポリマーと炭酸ガスを原料とするポリマーについて、(1) コンホメーション特性、分子形態、熱力学量を、モデル化合物の NMR 実験と量子化学計算に高分子鎖の統計力学を組み合わせて明らかにする。(2) さらに周期境界条件の分子軌道法計算で高分子結晶の最適構造と分子間相互作用、固体の諸物性を求める。(3) 以上の情報をもとに、それぞれのポリマーの溶液・融液物性、熱的性質、結晶構造、結晶化挙動、合成法と生成するポリマーの性質との関係、分解酵素との相互作用を考察する。以上を本研究の目的とした。ここで得られる情報は、グリーンポリマーの高性能化、成形加工技術の開発、新たなグリーンポリマーの開発に寄与すると期待される。

3. 研究の方法

以下の手順に従い研究を遂行した。(1) ポリマーと同じ分子骨格をもつモデル化合物を合成し、その ^1H 、 ^{13}C NMR のピシナル結合定数の解析で結合ごとに配座分率を評価する。(2) 分子軌道法(MO)計算からも配座分率を算出し、両者の比較で MO 計算の有効性を確認する。(3) ポリマーごとに統計力学のモデル・理論を構築し、その計算プログラムを作成し、MO 計算が与える自由エネルギーと分子幾何パラメータを用いて分子形態パラメータと熱力学量を算出する。(4) 高分子結晶の周期境界条件の密度汎関数法計算で結晶中の分子間相互作用エネルギーや諸物性を求め、実験データと比較する。(5) 以上の結果を統合して、環境調和高分子の孤立鎖から固体状態までの構造・物性・機能について考察する。

4. 研究成果

本研究は大きく二つの課題からなる。すなわち、(課題Ⅰ)環境調和高分子のコンホメーション解析と(課題Ⅱ)環境調和高分子結晶の分子間相互作用エネルギーと物性の評価である。課題Ⅰについては、当初対象としたポリマー、ポリグリコール酸、ポリ 2-ヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリカプロラクトン、ナイロン 4、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリシクロヘキセンカーボネートについて、モデル化合物を用いた分子軌道法計算と NMR 実験、および高分子鎖の回転異性状態(RIS)法の統計力学計算は終了し、計画通りに目的を達成した。その成果を国内外の学会で発表し、大半のポリマーについて学術誌に論文を発表している。当初は予定していなかったポリブチレンカーボネート、ポリエチレンフラノエート、ポリプロピレンフラノエート、ポリブチレンフラノエートについても研究を展開している。これらについては 2019 年度以降も研究を継続する。いずれについてもモデル化合物の合成と NMR 測定・解析、分子軌道法計算は問題なく遂行できた。対象のポリマーが多数であるので個々の結果を詳細に説明しないが、課題Ⅰについて特筆すべき点を以下に述べる。

ポリカプロラクトンの RIS 法として 7 結合間のコンホメーション相関を含む 243×243 の大きな統計重率行列をもつ計算アルゴリズムを導き、FORTRAN で計算プログラムを作成した。また、計画時に懸念した難題である「側鎖に内部回転をもつポリ 2-ヒドロキシブチレートの RIS 法を定式化できるかどうか」についても、その理論的扱いを築き、計算プログラムに仕上げることができた。その計算の結果、類似の一次構造をもつポリグリコール酸やポリ乳酸とのコンホメーション特性の共通点と相違点を明確に説明できた。課題Ⅱについては予想以上の成果を達成した。まず、分散力の評価が十分でない指摘されている密度汎関数法に Grimme 型の補正関数を用い、幾つかの係数セットの信頼性を評価した結果、Milani らが提案したパラメータが構造最適化で最良の結果を与えた。そのため、本研究では一貫して Grimme-Milani 補正法を採用した。

分子間相互作用エネルギーの評価に定量性をもたせるために、基底関数重畳誤差を補正する counterpoise (CP) 法を高分子鎖に合わせ改良した。この CP 法を用いて主要なポリマーの結晶中の分子間相互作用エネルギーを求めた。その結果を表 1 に示す。ポリマー間で繰り返し単

位の大きさが異なるので、重量当たりのエネルギー (cal/g) に換算した値を併記する。ポリメチレンオキシド (PMO) では 2/1 らせん構造が 9/5 らせんに比べ幾分大きなエネルギーを与える。結晶内で水素結合を形成するナイロン 4 と 6 は比較的大きな相互作用エネルギーを示す。これらに比べても全トランス構造で結晶化するポリグリコール酸 (PGA) は著しく大きな分子間相互作用エネルギーをもつ。その理由は次の様に説明できる。結晶内で PGA 鎖の酸素に負電荷が偏り大きな双極子モーメントが形成される。PGA 鎖が全トランス構造をとると、双極子 - 双極子相互作用の働きで結晶構造が著しく安定になる。そのため PGA は 231.4 という高い融点を示す。

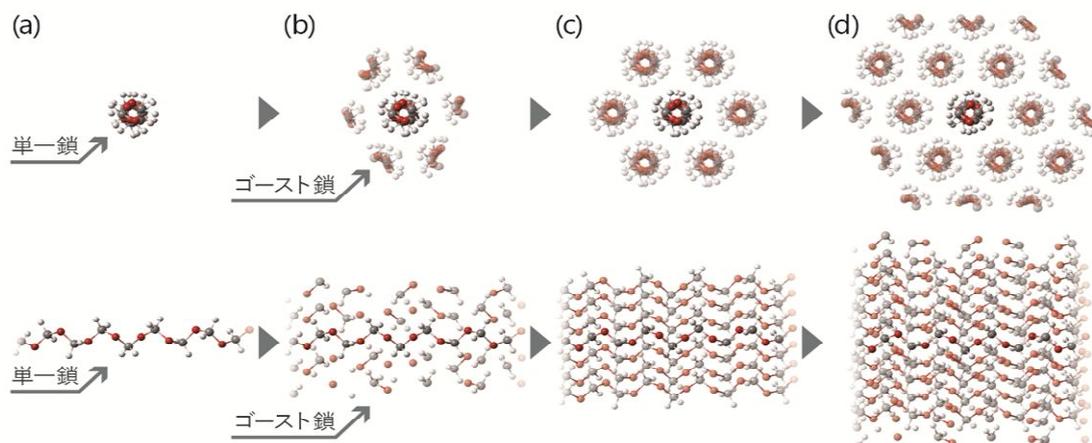


図 1. 本研究で考案した高分子結晶の CP 法 . (a) 単独鎖 . (b-d) 注目鎖の周囲をゴースト鎖が囲み、基底関数重畳誤差 (BSSE) が増加しつつ、一定値に収束すると期待される .

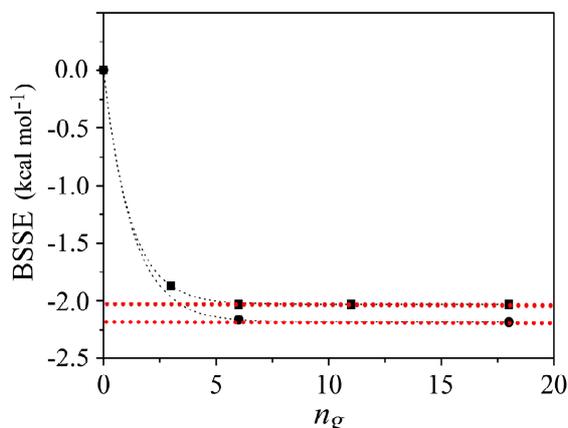


図 2. 図 1 の(a)から(d)に向かいゴースト鎖の数 (n_g) が増加するにつれて、BSSE は一定値に収束し、収束値が無限連続結晶の

表 2 に主なポリマーの結晶弾性率の理論値を示す。ポリマーは概して 0 K で分子鎖方向に最大の弾性率を示す。その値は表 2 に太文字で記してある。表に見られる分子軸方向の弾性率の最小値はポリトリメチレンテレフタレート (PTT) の 7.1 GP で、これは PTT の炭化水素部分 (スペーサーと呼ぶ) が折れ曲がるコンホメーションを取ることに因る。次に小さな 20.8 GPa を示すポリブチレンテレフタレート (PBT) のスペーサーも歪んだコンホメーションを取る。全ゴーシュ構造の PMO は 82.9 GPa (2/1 ヘリックス)、115 GPa (9/5 ヘリックス) で、幾分歪を含む全トランス構造のポリエチレンテレフタレート (PET) は 182 GPa を与える。一方、全トランス伸び切り鎖で結晶化するナイロンの 型では 316 GPa (ナイロン 6) と 334 GPa (ナイロン 4) 同じ全トランス配座をとるポリエチレンの弾性率も 333 GPa と大きい。これらに比べても PGA の弾性率の値は 451 GPa と著しく大きい。以上のように結晶弾性率は結晶中の高分子鎖のコンホメーションと明確な相関を示す。

課題 II の達成により、ポリマーが実際に使われる固体状態での物性評価が理論計算で可能にした意義は大きく。未合成のポリマーの構造と物性を理論的に予測する分子設計の実現に大きく近づいたと言える。

**表 1. 主な高分子結晶の分子間相互作用
エネルギー**

polymer	form	mp ^a , °C	interchain interaction energy		
			monomer ^b	bond ^c	weight ^d
PGA		231	-15.47	-5.16	-267
nylon 4	α	265	-17.90	-3.58	-210
nylon 6	α	225	-21.25	-3.04	-188
	γ		-20.50	-2.93	-181
PMO	9/5 helix	206	-3.17	-1.59	-106
	2/1 helix		-3.38	-1.69	-113

^a Melting point. ^b In kcal/mol. ^c In kcal/mole of bond. ^d In cal/g.

表 2. 主な高分子結晶の弾性率

polymer	form	E_a	E_b	E_c	conformation
PGA		26.5	29.3	451	all-trans
PE		10.9	7.8	333	all-trans
nylon 4	α	53.6	334	16.8	all-trans
nylon 6	α	44.5	316	19.4	all-trans
	γ	25.4	120	38.1	partly distorted
PET		7.2	22.3	182	pseudo all-trans
PMO	9/5 helix	17.3	17.3	115	all-gauche
	2/1 helix	13.7	12.0	82.9	all-gauche
PBT	α	4.8	11.6	20.8	g+g+tg-g-
PTT		6.9	18.4	7.1	tggt

^a E_a , E_b , and E_c are Young's moduli in the a , b , and c axis directions, respectively.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

Mitsutoshi Hoshide, Hyuma Masu, and Yuji Sasanuma, Crystal structure of butane-1,4-diyl bis(furan-2-carboxylate), *Acta Crystallogr., Sect. E.*, 査読有, 75, 872-874 (2019).
DOI: 10.1107/S2056989019007175

Yuji Sasanuma, Hiromi Yamamoto, and Somin Choi, Structure-Property Relationships of Poly(glycolic acid) and Poly(2-hydroxybutyrate), *Macromolecules*, 査読有, 52, 3730-3746 (2019). DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00459

Yuichiro Fukuda and Yuji Sasanuma, Thermal and Mechanical Properties of Poly(methylene oxide) Polymorphs Unraveled by Periodic Density Functional Theory, *Macromolecules*, 査読有, 51, 672-8680 (2018).
DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01697

Yuichiro Fukuda and Yuji Sasanuma, Computational Characterization of Nylon 4, a Biobased and Biodegradable Polyamide Superior to Nylon 6, *ACS Omega*, 査読有, 3, 9544-9555 (2018).
DOI: 10.1021/acsomega.8b00915

Taiga Kurita, Yuichiro Fukuda, Morihiro Takahashi, and Yuji Sasanuma, Crystalline Moduli of Polymers, Evaluated from Density Functional Theory Calculations under Periodic Boundary Conditions, *ACS Omega*, 査読有, 3, 4824-4835 (2018).
DOI: 10.1021/acsomega.8b00506

Syuto Tanaka, Hyuma Masu, and Yuji Sasanuma, Crystal Structures of 2-(Benzenecarbothioxyloxy)ethylbenzenecarbothioate and 2-(Benzene-carbothioxyloxy)ethyl benzoate, *Acta Crystallogr., Sect. E*, 査読有, 73, 1430-1433 (2017).
DOI: 10.1107/S2056989017012701

Yuji Sasanuma and Yuta Takahashi, Structure-Property Relationships of Poly(ethylene carbonate) and Poly(propylene carbonate), *ACS Omega*, 査読有, 2, 4808-4819 (2017).

DOI: 10.1021/acsomega.7b00964

Yuichiro Fukuda, Kohei Miyamae, and Yuji Sasanuma, Computational Design of Polymers: Poly(ester amide) and Polyurethane, *RSC Advances*, 査読有, 7, 38387-38398 (2017).

DOI: 10.1039/c7ra05395a

Yuichiro Fukuda, Daisuke Abe, Yuto Tanaka, Junichi Uchida, Nobuaki Suzuki, Tomohiro Miyai, and Yuji Sasanuma, Solution Properties of Poly(*N*-methylethylene imine), a Highly Hydrophilic Polycation, *Polym. J.*, 査読有, 48, 1065-1072 (2016).

DOI: 10.1038/pj.2016.71

[学会発表](計22件)

Yuji Sasanuma, Structure-Property Relationships of Green Polymers, Unraveled by ab initio, R1S, and Periodic Density Functional Theory Calculations, Paul Flory's "Statistical Mechanics of Chain Molecules: The 50th Anniversary of Polymer Chemistry": ACS Fall 2019 National Meeting, San Diego, USA, 2019年8月, 登録済.

Yuji Sasanuma, Structure-Property-Function Relationships of Green Polymers, 基調講演, The 3rd International Conference on Polymer Chemistry (ICPC2019). Guilin, China, 2019年7月, 登録済.

渡部洋太・小野航央・笹沼裕二, ポリヒドロキシ吉草酸のコンホメーション解析と基礎物性予測, 第68回高分子学会年次大会, 大阪, 2019年5月.

吉田直史・青木大亮・笹沼裕二, ポリシクロヘキセンカーボネートのコンフィギュレーションとコンホメーションの相関, 第68回高分子学会年次大会, 大阪, 2019年5月.

笹沼裕二・山本宏美・崔ソミン, ポリグリコール酸系生分解性ポリマーのコンホメーション解析, 第68回高分子学会年次大会, 大阪, 2019年5月.

笹沼裕二, 周期境界密度汎関数法によるポリグリコール酸結晶の分子鎖間相互作用と力学的性質の解明, 第68回高分子学会年次大会, 大阪, 2019年5月.

Yuichiro Fukuda and Yuji Sasanuma, Thermal and Mechanical Properties of Poly(methylene oxide) Polymorphs Unraveled by Periodic Density Functional Theory, 1st G'Lowing Polymer Symposium in KANTO (GPS-K 2018), 東京, 2018年12月.

Yuji Sasanuma, Structure-Property Relationships of Green Polymers: From Single-Chain Characteristics to Crystalline Properties, 招待講演, Energy Materials and Nanotechnology (EMN) Barcelona Meeting, Barcelona, Spain, 2019年9月.

渡部洋太・小野航央・笹沼裕二, ポリヒドロキシ吉草酸のコンホメーション解析, 第67回高分子討論会, 札幌, 2018年9月, 発表登録.

吉田直史・青木大亮・笹沼裕二, ポリシクロヘキセンカーボネートの構造 - 物性相関の解明, 第67回高分子討論会, 札幌, 2018年9月, 発表登録.

Yuji Sasanuma, Structure-Property-Function Relationships of Environmentally Friendly Polymers, 招待講演, The 6th Global Conference on Materials Science and Engineering (CMSE2017), Beijing, China, 2017年10月.

福田有一郎・栗田大雅・笹沼裕二, 周期条件の密度汎関数法によるポリオキシメチレン結晶多形の熱力学的安定性と力学物性の評価, 第66回高分子討論会, 松山, 2017年9月.

笹沼裕二・高橋裕太, ポリエチレンカーボネートおよびポリプロピレンカーボネートの構造 - 物性相関, 第66回高分子討論会, 松山, 2017年9月.

山本宏美・崔ソミン・笹沼裕二, ポリグリコール酸系生分解性ポリマーのコンホメーション解析, 第66回高分子学会年次大会, 千葉, 2017年5月.

栗田大雅・笹沼裕二, 密度汎関数法による高分子の結晶弾性率計算, 第66回高分子学会年次大会, 千葉, 2017年5月.

田中修人・笹沼裕二, エチレンスパーサをもつ芳香族ポリチオノエステルの構造 - 物性相関の解明, 第66回高分子学会年次大会, 千葉, 2017年5月.

栗田大雅・笹沼裕二, 高分子の第一原理計算による結晶弾性率の評価, 2016年度 高分子計算

機科学研究会・高分子基礎物性研究会・高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会, 東京, 2016年12月.

笹沼裕二, ポリエチレンの近距離排除体積効果を補正した非摂動特性比の精密計算, 2016年度 高分子計算機科学研究会・高分子基礎物性研究会・高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会, 東京, 2016年12月.

Yuji Sasanuma, Structure-property-function relationships of biosynthetic, biodegradable, and CO₂-based polymers, International IUPAC Conference on Green Chemistry, Venice, Italy, 2016年9月.

河合あづみ・笹沼裕二, ポリカプロラク톤のコンホメーション解析, 第65回高分子討論会, 横浜, 2016年9月.

②1 山本宏美・崔ソミン・峠大地・笹沼裕二, ポリ乳酸系生分解性ポリエステル(PGA, PLA, P2HB)のコンホメーション解析, 第65回高分子討論会, 横浜, 2016年9月.

②2 福田有一郎・阿部大典・田中裕人・内田純一・鈴木宜暁・宮井智弘・笹沼裕二, ポリ(N-メチルエチレンイミン)の相分離挙動とアニオン性微粒子との会合体形成, 第65回高分子討論会, 横浜, 2016年9月.

〔その他〕

ホームページ等

研究室:

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb04/index.html>

研究代表者:

[http:// www.sasanuma.org/indexj.html](http://www.sasanuma.org/indexj.html)