

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05233

研究課題名(和文) 精妙なポリマーコンポジット作製方法の確立と機能発現

研究課題名(英文) Development of a preparation method of sophisticated polymer composites having efficient properties

研究代表者

板垣 秀幸 (Itagaki, Hideyuki)

静岡大学・教育学部・名誉教授

研究者番号：10159824

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性高分子であるシンジオタクチックポリスチレン(SPS)の複数の結晶形は、結晶中に空隙を持つ。本研究では、SPSフィルム作製の方法を検討することで、結晶及びその空隙を一定方向に配向配列させて、この空隙中にモノマー分子を導入して重合したり、有機金属化合物を導入し、導電性・検知性などの機能を発現するポリマーコンポジットを作製することに成功した。作製条件は、SPSフィルムを有機溶媒へ低温で浸漬したり、揮発性分子に暴露するという温和な条件である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本人が発明したSPSは、成形加工性が高い耐熱性エンジニアリングプラスチック材料であるが、その特性の高さに比べて、製品材料としてはこれまで十分有効に使われてはこなかった。本研究は、このSPSの有効利用法として、他の高分子や有機・無機化合物とコンポジット化して機能を持たせる方法を開発し、提案したものである。特に、SPSの特異性である、結晶なのに空隙があるという特性を活用し、空隙を一定方向に並べ、この空隙内で温和な条件で導電性ポリマーを重合して一定方向に導電性を付与するなどの機能を与える方法は、新たなSPSコンポジットシステムの構築に有効であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We developed the preparation method of polymer composites by making the most of the unique properties of syndiotactic polystyrene (SPS) known to have some crystalline phases with regular cavities and tend to transform the crystalline forms by getting immersed in some solvent liquids or exposed to vapor of organic compounds. We finally discovered the ways of arranging several crystal units with a channeling cavity in SPS films to be parallel to the direction of the film thickness with a high regularity. By using these SPS films, we succeeded to prepare the SPS composites with electrically conductive polymers or organometallic complexes. For example, we introduced aniline molecules to these oriented cavities and successfully polymerized them to polyaniline. This is the mild and intelligent way of preparing polymer composites where the orientation and arrangements of the polymers/ guest compounds in SPS are highly controlled.

研究分野：材料化学

キーワード：シンジオタクチックポリスチレン 配向結晶化 ゲスト分子 コンポジット 導電性 広角X線回折 イオン液体 有機金属錯体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

(1) 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、立体規則性ポリマーであるシンジオタクチックポリスチレン（SPS）は日本製の材料ポリマーである。SPSは成形加工性が高い耐熱性エンジニアリングプラスチック材料として大いに期待されていた。このSPS主鎖が安定なコンフォメーションを2種類有することから、現在までに5種類の結晶形が知られているが、特に、デルタ（ δ ）型とエプシロン（ ϵ ）型結晶では、結晶なのに空隙があり、ここにゲスト分子を配置できるという特殊性をもつ。SPSとゲスト分子との共結晶化については、Salerno大・Guerra（伊）グループが、作製方法の考案とX線構造解析などによるこれらの結晶形確定によって世界をリードしてきた。

(2) ϵ 型結晶は、SPS主鎖方向に空隙が筒状に存在するので、この結晶化度を上げて ϵ 型結晶を配列させると、結果的に、結晶中の空隙を長く連続させ、チューブ状の穴を形成できる筈だったが、結晶化度を改善するために有効な研究は十分に行われていなかった。さらに、 ϵ 型結晶のチューブ状の空隙を利用するという試みも少なく、この空隙中で線状ポリマーを合成した成功例は、本研究の応募時点で、研究代表者の文献[1]だけだった。

(3) SPS溶液をキャストしてフィルムを作製すると、溶媒分子をゲスト分子とする δ 包接型結晶となることがわかっており、この結晶形がSPSのゲル状態における三次元網目ネットワークを形成するフィブリルの結晶形であることから、ゲル化とキャストフィルム作製に相関があることを研究代表者は報告していた(文献[2])。このキャストフィルム中の結晶に配向性が生じる、という複数の報告があり、研究代表者は、キャスト溶媒を工夫することでSPS結晶の配向を制御できるのではないかと考えていた。

2. 研究の目的

(1) 本研究の全体構想としては、結晶なのに空隙をもつSPSの δ インターカレート型結晶と ϵ 型結晶を利用して、これらの空隙中に、①重合可能なモノマー分子を温和な条件で導入した後、結晶空隙中で重合したり、②金属塩や有機金属錯体を並べたりして、最終的にSPSとの精妙なポリマーコンポジット、即ち、「sophisticated polymer composite」システムの作製方法を確立することである。

(2) 液体に浸漬したり、気体を曝露したりという簡単で温和な条件でコンポジットを形成でき、コンポジットとして導入される物質は三次元的に距離を空けて高度に配列させることができる、という利点を持つような、新しいコンポジット作製方法を実用性のあるものとして提案できるようにする。

(3) キャスト溶媒、フィルムを浸漬する溶媒、フィルムに暴露する気体などの処理方法の違いによるSPS結晶の配向性生成過程を解明し、最終的なフィルムの結晶配向性を実験的に明らかにすることで、結晶の配向性を決定する要因を解明し、結晶配向性を制御し、空隙を持つ結晶をフィルム中の一定方向に配列させる方法を開発する。

(4) 配向性を制御した SPS 結晶フィルムの結晶空隙中に導電性ポリマーをコンポジットとして重合するなどして、フィルムの電導性や気体吸着能などを調べ、最終的に高機能素材を開発する。

3. 研究の方法

(1) サンプルとしては、固体は、数十 nm 程度の薄膜から数mm程度の厚さ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、ペレットを加熱融解して高圧でフィルム化するホットプレス法と、ペレットを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 フィルムの処理は、(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、の3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、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線分光法およびX線吸収微細構造 (XAFS) 法を用いて調べた。

4. 研究成果

(1) 26種類の有機溶媒に高温でSPSを溶解させて、ゲル化しないように温度調整して、さらにキャスト後のフィルムの乾燥方法を調整することで、これらのキャストフィルムを作製した。これらのフィルムのSPSが形成する結晶形が、 δ インターカレート型か δ 包接型かをWAXD (広角X線回折) 測定で調べ、さらにキャストフィルムごとにX線ビームの照射方向をフィルムの表裏方向 (through) ・側面方向 (edge・end) と変えて測定・比較することで結晶の配向特性を調べ、結晶配列方向を制御する経験則を求めることに成功した。配向性は大きく分けて2種類あり、フィルムの厚さ方向にらせん状のSPS主鎖が平行に配列するタイプと、フィルム表面に平行に配列するタイプがあった。さらに、これらを溶媒処理やアニール温度処理の条件を検討し、高配向性の ϵ 型結晶を高純度で作製することに成功した。

(2) SPS溶液をキャストして、フィルムの厚さ方向に ϵ 型結晶のチューブ状空隙を平行に配向配列させたフィルムをまず作製し、この空隙中に温和な条件でアニリンをゲスト分子として導入し、過硫酸アンモニウムの塩酸溶液に浸漬して酸化カップリング重合を起こし、反応温度・反応時間などを検討した結果、SPSフィルムの ϵ 型結晶中に30量体におよぶポリアニリン (PANI) を配列することに成功した。これらのフィルムは、絶縁体のSPS中のPANI含量が4重量%程度でも0.05 S/cmもの電導率を示した。

(3) (2)の研究を進行させている過程で、新たな発見があった。図1に示す模式図のように、SPSの ϵ 型結晶の空隙中でアニリンの酸化カップリング重合をさせると、結果的に、ビーズ（SPS ϵ 型結晶の空隙）を糸（成長するPANI）で縫うように結晶が更に連続する現象が確認できた。結果的に、PANI自体ももとのSPS ϵ 型結晶の連続した空隙より、さらに長く成長することが、MALDI-TOFMS測定から確認された。

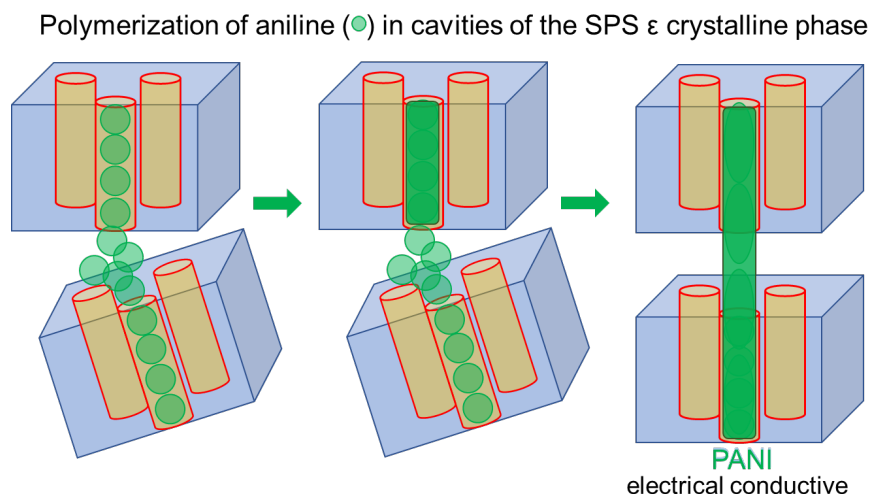


図1 SPS ϵ 型結晶のチャンネル型空隙中でアニリン分子を重合させ、線形ポリアニリンとなる際の結晶の配列化の模式図

(4) (3)の重合によるSPS ϵ 型結晶の縫いつなぎに関して、直線性の高いPANI重合ではなく、アクリル酸のようなビニルモノマーのラジカル重合を行って比較したところ、これらもSPS ϵ 型結晶の空隙チューブ内で重合するものの、ポリビニル化合物の構造が十分に直線性が高くないことから、高重合度のポリマーが作製しづらく、一方、せっかくの結晶の高配向性も、重合とともに乱れていくことが確認された。

(5) 高配向性SPS ϵ 型結晶の空隙チューブ内でアニリンを重合してPANIにするという新しいポリマーコンポジットの機能に関しては、フィルムの導電性を上げる試みとして塩化リチウム溶液への浸漬やヨウ素蒸気の曝露などを行い、10倍以上の電導率の増加が観測された。さらに、これら導電率の高いコンポジットシステムからキャリアを除去し、絶縁状態にしてから酸性ガスの吸着をさせることで導電性を増加させ、ある種の酸性ガスセンサーとして利用できることを示すことができた。

(6) 応用的な目標を踏まえて、SPS主鎖に低分率のビニル化合物を共重合したポリマーについて調べ、これらの非晶フィルムを有機溶媒に浸漬したり、有機蒸気に暴露することで、SPSホモポリマーとの結晶化過程の変化について有用な知見を得た。さらに、実用化に向けて、SPSやSPS共重合体からなるフィルムの片面および両面を別の汎用ポリマーフィルムでコーティングした状態で溶媒浸漬や蒸気暴露を行うことで、コーティングが及ぼす影響を調べ、本研究で成功した方法の適用方法や条件についての有用な知見を得た。

(7) 別方向からのアプローチを模索し、SPSのピリジンゲルを数種類のイオン液体に浸漬し、時

間を変化させることで、ピリジンを用いたイオン液体に交換し、イオン液体含量の異なる電導性SPSゲルの作製に成功した。構造的には、WAXD測定によって、SPS鎖が形成するフィブリング構造の中にイオン液体分子が、ゲスト分子としても規則的に配置される場合があることを明らかにした。また、絶縁性のSPS鎖で形成された三次元網目の中をイオン液体が自由に移動でき、その移動挙動は、イオン液体とピリジンの混合溶液そのものと全く同じであることが確認され、また粘弾性測定から、イオン液体の混合溶媒からなるSPS物理ゲルは、ソフトマテリアルとして利用できる形態をもち、結果的に、ゲル弾力性のある、耐熱性の高い、導電性ソフトマテリアルとして利用できることを証明できた。

(8) SPSと有機金属錯体との共結晶化の研究も進め、X線吸収微細構造 (XAFS) 法を用いて、SPS δ 包接型結晶中のゲストであるピリジン・銅錯体化合物の構造について、確かに銅-窒素配位結合をもつ有機金属錯体になっていることを確認し、こうした化合物を包接配向させていることを実証することができた。

以上、本研究の目標を達成することに成功した。

<引用文献>

- [1] H. Itagaki, T. Sano, T. Okabe, S. Sano, H. Ebihara, F. Tomono, and H. Dohra. 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*, 2017, **6**, 1099-1103.
- [2] J. Mochizuki, T. Sano, T. Tokami, and H. Itagaki. Decisive properties of solvent able to form gels with syndiotactic polystyrene. *Polymer*, 2015, **67**, 118-127.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Itagaki Hideyuki, Yoshida Naoto, Sano Takumi, Yokoyama Mayu, Iba Nozomi, Sugiyama Ryotaro, Kuroki Masakatsu	4. 巻 4
2. 論文標題 Electrically Conductive Gels Prepared from Syndiotactic Polystyrene and an Ionic Liquid	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 16125 ~ 16129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b02310	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 T. Asano, S. Sano, T. Okabe, T. Sano, H. Itagaki, C.e Sawatari, Md. F. Mina	4. 巻 57
2. 論文標題 Modified Vonk 's Method to Determine Crystallinity and Crystal Distortion in Polymers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Macromolecular Sci., Part B: Physics	6. 最初と最後の頁 317-332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00222348.2018.1459404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sano Takumi, Ebihara Hirohide, Sano Shota, Okabe Toshihiko, Itagaki Hideyuki	4. 巻 138
2. 論文標題 The ways of connecting crystalline phases having tubular cavities like stringing beads: New conductive polymer composites prepared by the polymerization of aniline in highly oriented crystalline phase of syndiotactic polystyrene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 109975 ~ 109975
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.eurpolymj.2020.109975	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 海老原寛英、佐野照太、佐野匠、板垣秀幸
2. 発表標題 シンジオタクチックポリスチレン 型結晶空隙を利用したポリピロールとのコンポジット作製
3. 学会等名 第64回高分子研究発表会 (神戸)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田直人、横山真侑、佐野匠、板垣秀幸
2. 発表標題 イオン液体を主溶媒とする syndiotactic polystyrene 物理ゲルの作製と特性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 海老原寛英、垣内美穂、佐野匠、佐合智弘、板垣秀幸
2. 発表標題 蛍光法を用いて解明する syndiotactic polystyrene 型結晶フィルムの配向性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoto Yoshida, Nozomi Iba, Mayu Yokoyama, Takumi Sano, Hideyuki Itagaki
2. 発表標題 The preparation and characterization of physical gels consisting of syndiotactic polystyrene and ionic liquids.
3. 学会等名 The 5th International Symposium toward the Future of Advanced Researches in Shizuoka University 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加島里菜、鈴木優太、板垣秀幸
2. 発表標題 粉末ゼオライトを包含した体積相転移ヒドロゲルの特性と機能
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田直人、石川裕祐、佐野匠、棚橋俊介、板垣秀幸
2. 発表標題 シリカナノ粒子を架橋剤とする体積相転移ゲルの特性
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 板垣秀幸、有田和郎、内瀧昌則、横田昇平、古田由利絵、鈴木一子、保田直紀、村木孝仁、村上隆俊、宮内信輔、大塚恵子、前田郷司、前田恭雄、深津博樹、川口邦明、西田敬亮、石井利昭、古国府明、上平茂生、鈴木弘世 他	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 529
3. 書名 高耐熱樹脂の開発事例集	

1. 著者名 板垣秀幸、今井昭夫、稲垣勝美、永島田貴之、村上隆俊、越部茂、大井寛崇、吉川信一郎、宮本充彦、橋本裕輝、大河原義明、熊野岳、中宗憲一、軍司康弘、戸倉一樹、白石篤志、鮫島かおり、福田和幸、服部陽太郎、山内理計 他	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 611
3. 書名 重合開始剤, 硬化剤, 架橋剤の選び方、使い方とその事例	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------