

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡崎 裕夫 殿

報告日 2022年 5月 27日

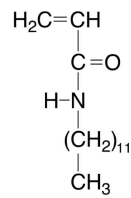
研究課題	湿度調整インテリジェンス高分子膜	助成金額
		200万円
ふりがな	まつい じゅん	研究助成申請年度
研究者氏名	松井 淳	2019年度 ・ 2020年度
所属機関	山形大学理学部	研究期間
		2019年12月～2022年10月
役職	教授	
連絡先	〒990-8560 所属機関 山形市小白川町1-4-12 TEL 023 (628) 4769 E-mail jun_m@sci.kj.yamagata-u.ac.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

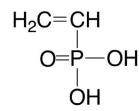
記

<p>1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）</p> <p>1) 研究の背景及び目的</p> <p>現在、食品保存のために多大なエネルギーコストを払っている。例えば生鮮食品では、適切に温湿度が管理された環境下で保管することが必須である。これは食品内の湿度が高いと腐りの原因になり、低いと乾燥しどちらも鮮度が低下してしまうためである。世界的な人口増加、環境・エネルギー問題を鑑みると食料を低エネルギー保存する技術の開発は人類の持続に必須である。そこで、本研究では、申請者の発見である同一高分子鎖内における相分離“ナノ相分離”を利用し、乾燥している環境下では、高分子鎖が緩やかにパッキングして内部の鮮度を保ち、内部の湿度が増加すると孔が形成する事で、内部の湿度を逃がす事ができる高分子膜の作製を行った。</p> <p>2) 研究成果</p> <p><u>研究戦略</u></p> <p>申請者は典型的なくし形高分子であるアルキルアクリルアミドやアルキルアクリレートホモポリマーやランダムコポリマーが加湿下でアニールすると、主鎖と側鎖の相分離“ナノ相分離”が誘起され高度に配向した、ラメラ膜を形成する事を報告している(<i>Macromolecules</i> 2019, <i>Chem. Lett.</i> 2018 他)。このラメラ膜は高分子主鎖がラメラ平面を形成し、このラメラ平面に対してアルキル側鎖が垂直に配向した構造を形成する。このラメラ構造化として以下の機構を提案している。</p> <p>①加湿により主鎖付近に存在する、親水性のアミドやエステル部位に水が吸着</p> <p>②主鎖周りの親水性を増加によるアルキル側鎖との相分離が増強</p> <p>③水の吸着による親水領域と疎水領域の体積分率が同等となりラメラ構造化する。</p> <p>以上の機構に基づくと、加湿ではなく極性のモノマーを導入する事で、加湿なしでもラメラ構造を誘起できることを示している。ラメラ構造においては高分子が配列、配向しているため、薄膜の密度が増加する。その結果温度があがると、ガスや水蒸気透過性が減少するフィルムが作製できる。そこで、はじめに、親水性モノマーとしてビニルホスホン酸を用い、ドデシルアクリルアミドとの共重合体 p(DDA/VPA)(図 1)をフリーラ</p>

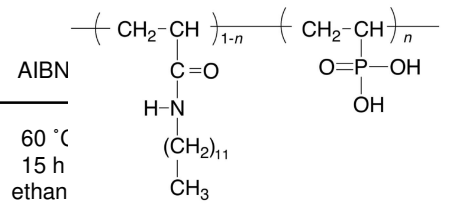
ジカル共重合により合成し熱アニールによる伴う薄膜構造を検討したところラメラ構造の形成が観測された。さらに、これまでと同様の加湿下においてアニールすると、ラメラ構造の均一性が増加する事がわかった。興味深いことにこのようなラメラ構造化は高分子薄膜のマクロ構造に影響を与えた。すなわち、熱アニールではまだら状の模様が観測された。一方で加湿アニールでは多くの孔が空いている様子が観測された。



DDA



VPA



p(DDA/VPA)

$n = 0.19, 0.64$

図 1 p(DDA/VPA)の合成

これはランダムな状態の薄膜がラメラ構造化する際に膜の収縮が発生するためと考えられる。以下に示すように熱アニールのラメラ構造は緩やかなパッキングを形成するために、大きな収縮が起こらず、膜に欠陥が生じる事はない。一方で加湿アニールでは、より高度に配向したラメラが形成されるため、収縮率が大きくなり結果として大きな孔が形成される。このことは乾燥状態では膜密度が緩やかに増加し内部湿度の低下を防ぐのに対し、湿度が増加すると孔が空くことで、腐りを防ぐインテリジェント膜として働く事が考えられる。

本研究において、湿度応答性インテリジェント膜として高速に穴を開けるためには、ラメラ構造化が高速に引き起こる必要がある。そこで、市販の家庭用電子レンジを用いたマイクロ波照射による高速ラメラ構造化について検討を行ったところ、ラメラ膜の高速形成を達成したため、その詳細を以下に示す。

本検討ではフリーラジカル重合により pDDA を合成した。pDDA をシリコン基板上にスピコートすると巨視的に均一な薄膜を構築した。図 2 に示したように、密閉容器内に水を入れ、構築した薄膜を基板ごと浸漬させた。容器を密閉したのち、家庭用電子レンジを用いて所定時間、マイクロ波を照射した (マイクロ波水中アニール)。マイクロ波照射前後の薄膜における詳細な構造を X 線散乱 (XRD) 測定により検討した。図 3a に得られた XRD パターンを示す。全ての薄膜が底角領域に散

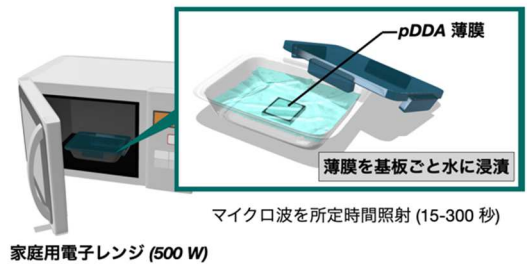


図 2 マイクロ波水中アニールの装置図

乱を示し、その形状は真空アニール後 (マイクロ波照射前) の薄膜では非常にブロードであるのに対し、マイクロ波水中アニールを 15-300 秒行なった後の pDDA はピーク状の散乱を示した。マイクロ波照射前の薄膜における pDDA のブロードな散乱はアルキル鎖が凝集して形成されるアルキルナノドメインに由来する事が Beiner らにより報告されている (M. Beiner et al., *Nat. Mater.* 2003)。一方で、これらの薄膜をマイクロ波水中アニールすると、わずか 15 秒で

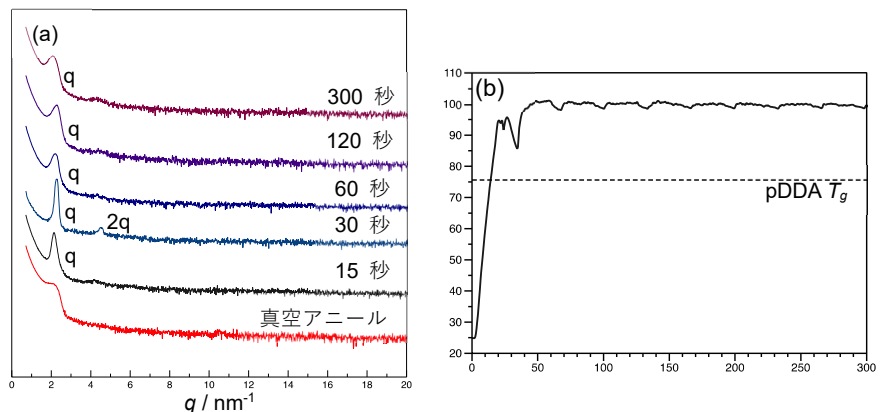


図 3 (a) マイクロ波照射前後の XRD パターンと (b) 基板 (薄膜) 表面の温度

pDDA の散乱がシャープになり、30 秒照射したものは弱いながらも 2 次の散乱が観測された。このことは pDDA がわずか数十秒のマイクロ波水中アニールにより基板に対してアルキル鎖が垂直に配向したラメラ構造を形成している事を示している。ここで、pDDA が形成する lamellar 構造を高速化した要因について検討を行った。光ファイバプローブを用いて基板を含めた薄膜表面の温度を測定したところ、わずか数十秒で 100°C

付近に達していることが明らかとなった (図 4b)。水分子がマイクロ波吸収体である。したがって、吸収したエネルギーを熱エネルギーへと変換したことで瞬時に pDDA のガラス転移温度 (T_g) を超え、高分子鎖の運動性が増大したと考えられる。したがって、本検討における水分子の役割として2つ考えられる。1つ目は、マイクロ波を吸収することで局所加熱を引き起こし、高分子鎖の運動性を増大させること。2つ目は、従来の加湿アニール法を用いた報告と同様に、pDDA の主鎖周りの親水性を増加させることでナノ相分離を誘起すること。以上の2点が組み合わさったことにより、pDDA の lamellar 構造形成の高速化を達成したと考えられる。

以上の結果より pDDA がマイクロ波水中アニールによりラメラ膜を高速形成する事がわかった。加湿アニール法との違いとして、急激な局所加熱により pDDA の T_g を短時間で超えることで運動性が増大した。つまり、申請者が開発した高分子膜の T_g を 20~30°C の室温に低下させることにより、孔の開閉が高速応答する包装フィルム内部の湿度を自発的に精密に調整するインテリジェントフィルムを創製が可能となる。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性 (こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。)

以上の結果より、単純なくし形高分子であるポリアルキルアクリルアミドに親水性モノマーを導入することで、単純な熱アニールによりラメラ構造が形成されることが明らかとなった。さらに、これまで報告している加湿アニールを進めると、ラメラの均一性が向上することで、マクロスケールでの孔形成を示す事がわかった。また、水中に浸漬させたポリアルキルアクリルアミド膜にマイクロ波を照射したところ、わずか数十秒でラメラ膜を形成し、高速化を達成した。これより、内部の湿度により包装紙の孔が開閉する、自発的湿度調整フィルムとして生鮮食品の保存コストを低下するパッケージとして産業への貢献が期待される。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績 (現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。)

学会誌への発表

A. Niinuma, M. Tsukamoto and J. Matsui, "Self-Assembled Lamellar Films of Comb-Shaped Copolymers by Segregation between Hydrophobic Side Chains and the Main Chain with Hydrophilic Comonomers", *Langmuir* 37, 5393-5398 (2021).

なお本論文は掲載号の Supplementary cover art に選出された。

M. Ohke and J. Matsui, "Rapid Formation of a Lamellar Structure in an Amphiphilic Comb-Shaped Polymer by Nanophase Separation Using Microwave-Humidity Annealing", *Macromol. Chem. Phys.* 2100404 (2021).

なお本論文は掲載号の Front Cover に選出された。

