令和元年度

東北地区先端高分子セミナー

講演要旨集

主催 高分子学会東北支部

共催 東北ポリマー懇話会 日本接着学会東北支部

会期 3月3日(火)、4日(水)

会場 かみのやま温泉 月岡ホテル(山形県上山市新湯1-33)

プログラム

3月3日(火) 〈13:00~13:55〉受付

会場

〈13:55~14:00〉開会の挨拶

〈14:00~14:45〉講演1(座長:鳴海 敦)
「高分子と水の相互作用に基づく構造制御と機能発現」

(山形大学) 松井 淳

〈14:45~15:30〉講演2(座長:松村 吉将) 「計算化学で彩る有機化学・高分子化学・物質化学」

(相模中央化学研究所) 巳上 幸一郎

〈15:30~15:50〉 コーヒーブレーク

〈15:50~16:35〉講演3(座長: 片桐 洋史)
「最先端分子設計技術が切り拓く次世代有機半導体材料の創製」

(東京大学) 岡本 敏宏

〈16:35~17:20〉講演4(座長: 冨樫 貴成) 「ペロブスカイト量子ドットの開発とLED応用」

(山形大学) 千葉 貴之

〈17:20~19:00〉集合写真・フリータイム

〈19:00~20:30〉夕食

〈21:00~23:00〉勉強会(夜の部)

3月4日(水)

〈8:00~〉 朝食

会場

〈9:15~10:00〉講演5(座長: 松本 和也) 「希土類元素を用いたインターロック分子の合成」

(岩手大学) 塚本 匡

〈10:00~10:45〉講演6(座長:市川司)
「フルオレンポリエステルの光学特性と複屈折評価に基づく分子設計」
(大阪ガスケミカル)大田 善也

〈10:45~11:30〉講演7(座長: 伊東 駿也) 「軽量化を目指した貝殻真珠層を模倣した扁平粒子強化高分子複合材料」

(山形大学) 黒瀬 隆

〈11:30~〉閉会の挨拶

解散

かみのやま温泉駅行き送迎バス *乗車をご希望の方はロビーへお集まりください。

高分子と水の相互作用に基づく構造制御と機能発現

山形大学 松井淳

1. はじめに

高分子材料においてその構造を分子レベルから階層構造化させることは、機能の向上や新機能 の発現に必須の要素である。このような階層構造を構築する手法の一つとして親水性の高分子と 疎水性の高分子が化学結合で連結されたブロックコポリマーを用い、ブロック間のミクロ相分離 を応用する研究が盛んに行われている。一方、我々はアルキルアクリルアミド高分子といった単 純なくし形高分子が加湿下でアニールすると同一主鎖と側鎖の相分離であるナノ相分離により高 度なラメラ構造を形成する事を見いだした。そこで本講演では、ラメラ構造の形成機構からナノ 相分離による階層構造化がくし形高分子に一般的な事象であることを示す。また、もう一つのト ピックとしてアルキルアクリルアミド高分子のLangmuir-Blodgett 膜が同様な加湿下でアニールに より、高いプロトン伝導性を示す構造へと変化する内容についても紹介したい。

2. くし形高分子と水との相互作用によるラメラ構造化^[1-4]

アルキルアクリレートやアクリルアミドといった高分子はアルキル側鎖長を変えることでその 物性を、室温でゴム状、ガラス状、結晶性と制御できる。アルキル側鎖が室温でアモルファス状 態を示すものは、有機ガラスや接着剤など身近な材料である。このような単純なくし形高分子を 親水性一疎水性の観点から眺めてみると、主鎖周りにエステルやアミドといった親水領域が存在 し、疎水性のアルキル鎖を有するため、両親媒性高分子である。ではこれらの高分子薄膜は主鎖 周りの親水性とアルキル側鎖の疎水性により、ブロックコポリマーのような相分離構造を形成す ることはないのであろうか?Binerらは、自らの実験結果や他のグループの報告より、くし形高分 子においては同一高分子鎖における主鎖周りの親水性とアルキル側鎖との相分離によりアルキル 鎖が凝集したドメイン"アルキルナノドメイン"を形成する事が一般的な事実であることを見い だした。^[5,6]彼らはこの相分離をブロックコポリマーのミクロ相分離の対比としてナノ相分離と定 義した。またナノ相分離により形成されるアルキルナノドメインのサイズは 1-2 nm 程度でありそ れはアルキル側鎖長が長いほど大きいこと、またそれが薄膜中にランダムに存在していることを 明らかにしている。このようにホモポリマーにおいても相分離が起こることが報告されたものの、 高次の階層構造を形成するまでには至っていなかった。我々はアルキルアクリルアミド高分子を 一般的な熱アニールではなく、水中や加湿中といった水が存在する状態でアニールすると高度に 配向したラメラ構造を形成することを見いだした。一例として Fig.1 に poly(N-dodecyl acrylamide) (pDDA)をガラス転移温度(Tg)以上で熱アニールした薄膜と、60°C,98%の条件でアニールした薄 膜の 2D GI-XRD パターンを示す。熱アニールした pDDA 薄膜は q=2.3 nm⁻¹, 14 nm⁻¹ の二つに半円 状の弱い散乱を示した。低 q 側の散乱はアルキルナノドメインに由来する散乱であり、高 q 側の それは凝集したアルキル鎖間での散乱による物である。半円状に均一な散乱であることから、こ れらがランダムに配向していることが示された。また低 q 側の散乱から求まるアルキルナノドメ インのサイズは Beiner らの報告と同等であった。一方で加湿アニールした薄膜においては out-ofplane にスポット状の強い散乱が整数比で観測され、ラメラ構造化していることを示している。ま た高 q 側のブロードな散乱が out-of-plane 方向で観測されないことからアルキル側鎖が基板に対 して垂直方向の配向していることを示している。興味深いことに 2D GI-XRD 測定においては主 鎖、側鎖の結晶化に由来する散乱は見られず、それは FT-IR の測定からも支持された。つまり、 pDDA が形成するラメラ構造はブロックコポリマーが形成するのと同様な "アモルファスラメラ" である。類似の構造は n=8-14 で観測されたのに対し、さらにアルキル鎖が 15 以上と側鎖の結晶 化が観測された。またラメラの均質性を Bragg 散乱強度、高次散乱の有無より検討したところ、n =9-14 で配向配列性の高いラメラを形成することが明らかとなった。このような結果はアルキル アクリルアミドのラメラ構造化が、水が吸着した主鎖と側鎖のナノ相分離により形成されている ことを示唆している。すなわち、n=4-7 ではアルキル側鎖が短いために十分な疎水性を発現でき

ず、n≥15 ではアルキル鎖の結晶 化が相分離力と競争的に働くこ とで構造化を阻害する。その結 果アルキル鎖が n=9-14 におい て、水が主鎖周りのアミドに吸 着することでアルキル側鎖との 相分離力が増加しアルキルナノ ドメインを高度に配向したラメ ラ構造へと変化させたと考えら れる (Fig. 2)。このような機構に 基づくと他の高分子もナノ相分 離により高次構造化する事が期 待 される。実際、我々は poly(dodecyl acrylate)においても 共重合や加湿による適切な親水



Fig. 1 2D GI-XRD patterns for pDDA films annealed at (a) 80 $^{\circ}$ C in vacuo and (b) 60 $^{\circ}$ C, 98%RH condition.



Fig. 2 Proposed mechanism of lamellar formation by nanophase separation

性の付与によりラメラ構造化することを見いだし、ナノ相分離の一般性を実証した。

3. プロトン伝導性高分子 Langmuir-Blodgett 膜の加湿アニールに伴う高プロトン伝導化^[7-9]

近年のエネルギー、環境問題の高まりから再生可能エネルギーに代表される低環境負荷型の発 電システムが着目されている。固体高分子型燃料電池は、水素をエネルギーとして水しか廃棄し ない低環境負荷な発電デバイスであり、その作動温度や軽量性から自動車からコンピューター電 源など幅広い分野への応用が可能である。高効率なエネルギー変換を達成するためには高分子電 解質として高いプロトン伝導性が求められ、これまでは強酸性高分子を使うことが必須と考えら れてきた。その結果高分子骨格から周辺部材にいたるまで耐酸性材料が要求されている。我々は 生体が強酸を使用せずに1次元や2次元空間場を利用し効率的にプロトン輸送することでエネル ギー生産をしていることに着目し、その構造を模倣した高分子電解質の創製を取り組んでいる。 具体的には高分子 Langmuir-Blodgett 積層膜が形成する親水層間を生体二分子膜界面類似ととら え、この層間にカルボン酸を導入したラメラ状高分子電解質(Fig. 3a)のプロトン伝導特性を検討 している。その結果、弱酸であるカルボン酸を用いても超強酸の Nafion 膜に匹敵する 10² S/cm のプロトン伝導を達成した。またこのプロトン伝導を達成するためには一度膜を 60 °C で長時間 アニールする必要があることがわかった。そこでその構造変化をX線回折により検討したところ、アニール 6h後ではラメラ層間に由来する Bragg 散乱の強度の減少と広角側へのシフトが観測されるのに対し、さらにアニールすると Bragg 散乱強度の増加し、半値幅が狭くなることがわかった(Fig. 3b, c)。この構造変化とプロトン伝導度の時間依存性が良い一致を示したことから加湿下でアニールすることで、親水層間に高効率なプロトンホッピングを達成しうる、長距離二次元水素結合ネットワーク構造が形成したと考えられる。実際にこのときのプロトン移動度は0.34 cm² V⁻¹ s⁻¹ と求められた。この値はバルク水の100倍であり、氷中の移動度と同等であることからも、ネットワーク構造を支持している。



Fig. 3 (a) Structure of proton conductive polymer lamellar film. (b) XRD patterns of the lamellar film annealed under 60 °C, 98% RH for different time. (c) Change of d values and FWHM by annealing time

4. おわりに

これまで高分子と水の相互作用については生体材料において多く議論されているものの、今回 のような汎用材料や電気化学材料ではあまり議論されてないように思われる。今回示したように その構造変化の時間スケールは 1day 以上と遅く、多くの材料で同様な構造変化が見逃されてい るかも知れない。今後も新たな階層構造を発見できればと考えている。

謝辞

本研究を進める上でご指導ご助言を頂いた東北大学三ツ石方也教授,山本俊介助教,名古屋大学 永野修作准教授、北陸先端科学技術大学院大学長尾祐樹准教授および研究室の学生の皆様に感謝 いたします。

参考文献

- K. Ebata, Y. Hashimoto, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, S. Nagano and J. Matsui, *Macromolecules*, 2019, 52, 9773.
- [2] K. Ebata, Y. Hashimoto, K. Ebara, M. Tsukamoto, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, S. Nagano and J. Matsui, *Polym. Chem.*, 2019, 10, 835.
- [3] K. Matsunaga, K. Tanaka and J. Matsui, Chem. Lett., 2018, 47, 500.
- Y. Hashimoto, T. Sato, R. Goto, Y. Nagao, M. Mitsuishi, S. Nagano and J. Matsui, *RSC Adv.*, 2017, 7, 6631.
- [5] M. Beiner and H. Huth, *Nat. Mater.*, 2003, 2, 595.

- [6] S. Hiller, O. Pascui, H. Budde, O. Kabisch, D. Reichert and M. Beiner, *New J. Phys.*, 2004, 6, 10.
- [7] M. Tsuksamoto, K. Ebata, H. Sakiyama, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Miyashita and J. Matsui, *Langmuir*, 2019, 35, 3302.
- [8] T. Sato, M. Tsukamoto, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Miyashita, S. Nagano and J. Matsui, *Langmuir*, 2017, 33, 12897.
- [9] T. Sato, Y. Hayasaka, M. Mitsuishi, T. Miyashita, S. Nagano and J. Matsui, *Langmuir*, 2015, 31, 5174.

【略歴】

	2018年3月 - 現在 山形大	学学術研究院 理学部主担当 教授
	2013年4月 - 2018年2月	山形大学 物質生命化学科 准教授
	2016年3月 - 2016年9月	オーストリア、ヨハネスケプラー大学 客員研究員
	2015年3月 - 2015年9月	オーストリア、ヨハネスケプラー大学 客員研究員
	2007年4月 - 2013年3月	東北大学多元物質科学研究所 助教
	2006年10月 - 2010年3月	科学技術振興事業団戦略的創造研究推進事業研究員 さきがけ
	「ナノ製造技術の探索と展開」	研究員
	2003年4月 - 2007年3月	東北大学多元物質科学研究所 助手
	2004年9月 - 2004年12月	アメリカ、マサチューセッツ工科大学 21 世紀 COE 海外拠点
,	研究員	
	2000年4月 - 2003年3月	日本学術振興会特別研究員 DC1

計算化学で彩る有機化学・高分子化学・物質化学

公益財団法人相模中央化学研究所 巳上 幸一郎

計算化学と聞いて皆さんは何を思い浮かべるのでしょうか?筆者が所属する相模中央化学研究 所にはゴリゴリの実験有機化学者が多く、実用化に向けて数百、数千の化合物を合成し、企業と の共同研究を通じて農薬・医薬品・有機半導体の活性・物性試験を行っている。そのためなのか、 DFT 計算などを行って研究提案・解析を行っても、「机上の空論でしかないからそんなことやっ て意味ない。」とか「そんなことはいいからモノ取ってこい。」と考えている人たちが多い。確か に計算化学は直接的に物質・材料を与えてくれるわけではないが、実際には手にとって取り扱う ことが困難な反応の遷移状態や励起状態を「部分的に」可視化することが可能であり、私のよう なヘッポコ研究者であっても新規反応・材料開発のアイデアを得られることがある。

本発表では 1. 理論計算によって先導された重合反応 [1,2] や、2. 筆者らが開発した新しい重合 反応・理論解析[3]などを中心し、新規共役系モノマーユニットの提案、ならびにラダー型共役高 分子合成時[4]に偶然見出した新反応[5]についても併せて紹介させていただく予定である。十数年 前ではスペシャリストだけが可能であったような難しい計算も比較的容易に取り扱うことが可能 になってきていることや、計算化学と機械学習・深層学習・AI を組み合わせた材料・反応開発な ども活発化しつつあり、計算化学は実験化学者にとっても必須ツールになりつつあるように感じ ている。本発表を通じて実験化学者が計算化学に興味を持っていただければ幸いである。

1. 理論計算が主導した触媒移動型連鎖縮合重合の新しい可能性

横澤らが開発した触媒移動型連鎖縮合重合は、重縮合であるにもかかわらず分子量と分子量分布 の制御された π-共役系高分子を与える重合法であり、遷移金属触媒を用いた様々なクロスカップ リング反応が適応可能である。[6,7] 例えば、求核部位が Grignard (-MgX) 型で求電子部位が臭化 物からなるチオフェンモノマーを用いた熊田•玉尾型クロスカップリング反応があげられる。本重 合反応では、金属触媒中心に対する基質の酸化的付加 (OA)、トランスメタル化 (TM) ならびに還 元的脱離 (RE) に加えて、0 価の触媒中心がポリマーの芳香環 (π 電子) に配位しながら重合反応 が進行すること、すなわち ring walking (RW) メカニズムが重要な役割を担っていることが知られ ている。遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応は、これまで有機化学において中心的な 研究領域を担ってきており、理論計算なども積極的に行われているが、RW メカニズムを含めた 体系的/網羅的理論解析はこれまでほとんど行われていこなかった。本研究では、RW を含む触媒 移動型連鎖縮合重合の全ての素過程を DFT 計算を用いて理論的に解析を行った。その結果、 Pd(0)/NHC の場合はいずれの段階の活性化エネルギーも Ni(0)/NHC と比べて極めて低いことか ら、重合過程中に Pd(0)/NHC はポリチオフェン上を比較的自由に動けることが理論的に予測され た。そこで実際に触媒として PEPPSI-IPr を用いてチオフェンモノマーとフェニレンモノマーの ブロック共重合を行うと、トリブロック共重合体様のポリマーが得られた (Figure 1)。共重合によ ってポリマー鎖の両方向に重合が伸長したことは、Pd(0)/NHC がポリチオフェン鎖を比較的自由

に動くことが可能であることを示しており、理論計算によって触媒移動型連鎖縮合重合の新しい 可能性を見出すことができた。[1]



Figure 1. Schematic illustration of bidirectional ring-walking of a catalyst in the catalyst transfer condensation polymerization.

2. 新しい結合形成反応を利用した重合開発と理論解析

アラインは芳香族化合物から水素原子を二つ取り除いた化学種であり (Figure 2)、理論化学者や 実験化学者によってこれまで 100 年以上にわたり研究が続けられている。アラインは環内に非常 に歪んだ三重結合を持ち、LUMO 準位が非常に低いことが知られている。本化学種は非常に不安 定であり、系中で発生させて単離することなく反応に用いられる。それらの特徴を活かして様々 な反応が開発され、天然物の全合成における骨格形成反応や結合生成反応などに用いられている。 2005 年に井原らはアラインにピリジンを作用させると交互共重合が進行する一方で、開始剤とし て Grignard 試薬や遷移金属、ラジカル開始剤を用いてもアラインの単独重合は全く進行しないこ とを報告している。[8] 伊藤・野崎らもアラインの直接的な重合は困難であることを指摘しており [9]、アラインの発見から 100 年以上経過した現在においてもその単独重合は達成されてなかっ た。我々は系中で発生させたアラインに対して触媒量の一価の銅塩を作用させることで、アライ ンの単独重合が進行することを見いだした。本重合は連鎖的に進行する傾向を示し、芳香環のオ ルト位が連続的に結合したポリオルトアリーレン類が得られることがわかった。DFT 計算の結 果、"Cu" の高いエネルギーを有する d-軌道がアラインの低い LUMO に対して効果的に相互作 用することが駆動力となっていることや、本重合が連鎖的に進行することが理論的に示唆された。 [3]



Figure 2. Schematic illustration of polymerization of arynes using copper salts.

【参考文献】

[1] <u>K. Mikami</u>*, M. Nojima, Y. Masumoto, Y. Mizukoshi, R. Takita, T. Yokozawa,* M. Uchiyama,* *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1708-1713.

- [2] T. Kamigawara, H. Sugita, K. Mikami, Y. Ohta, T. Yokozawa,* Catalysts 2017, 7, 195-204.
- [3] Y. Mizukoshi, K. Mikami*, M. Uchiyama,* J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 74-77.
- [4] T. Hirano, H. Hanamura, M. Inoue, S. Ueda, M. Watanabe, M. Tanabiki, <u>K. Mikami</u>,* *Polymer* 2015, 137, 74-77.
- [5] T. Hirano, H. Hanamura, K. Mikami,* ChemRxiv. Preprint doi.org/10.26434/chemrxiv.7934987.v1 (2019).
- [6] 基礎高分子科学 第二版, 高分子学会編 東京化学同人.
- [7] T. Yokozawa,* Y. Ohta, Chem. Rev. 2016, 116, 1950-1968.
- [8] E. Ihara,* A. Kurokawa, T. Koda, T. Muraki, T. Itoh, K. Inoue,* Macromolecules 2005, 38, 2167-2172.
- [9] S. Ito,* K. Takahashi, K. Nozaki* J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 7574-7550.

【略歴】

2011 年 3 月 神奈川大学大学院工学研究科応用化学専攻博士後期課程 修了 指導教員 横澤 勉教授

(2010 年 10 月 The European Institute for Chemistry and Biology 訪問研究員

受入教員 Prof. Dr. Ivan Huc

2011 年 4 月 Texas A&M University Research Associate

指導教員 Prof. Dr. Karen L. Wooley

2012 年 4 月 理化学研究所 特別研究員

受入研究室 先進機能元素化学研究室 (内山 真伸主任研究員)

2013 年 4 月 JSPS 特別研究員 (PD)

受入研究室 東京大学薬学系研究科基礎有機化学教室 (内山 真伸教授)

2015 年 4 月 理化学研究所 基礎科学特別研究員

受入研究室 内山元素化学研究室 (内山 真伸主任研究員)

(兼務 神奈川大学研究員 受入研究室 横澤研究室)

2015 年 8 月 公益財団法人相模中央化学研究所 研究員

受入研究室 高分子化学グループ (秋山 映一主任研究員)

- 2018 年 4 月 公益財団法人相模中央化学研究所 研究員・グループリーダー代理 機能性高分子グループ
- 2019 年 4 月 公益財団法人相模中央化学研究所 副主任研究員・グループリーダー 機能性高分子グループ

最先端分子設計技術が切り拓く次世代有機半導体材料の創製

東京大学大学院新領域創成科学研究科・JST さきがけ 岡本敏宏

私たちの日常生活に欠かせない情報端末であるスマートフォンやパソコンに主に用いられてい る半導体は、シリコンを中心とした無機半導体である。無機半導体は共有結合からなる固体であ るため、重く、硬く、デバイス作製に通常、約 300–1000 ℃の高温プロセスを必要とする。一方、 機械的に柔軟で、印刷により簡便に作製することができる有機半導体は、生産コストと環境負荷 が飛躍的に軽減され、次世代のプリンテッド・フレキシブルエレクトロニクスにおける鍵材料と して大いに期待されている。これらの有機半導体の特長は、有機半導体の構成単位であるパイ電 子系分子がファンデルワールス力などの弱い分子間力によって自己組織化して分子集合体を形成 していることに由来している。

近年、キャリア移動度(以下、移動度と略す)が10 cm² V⁻¹ s⁻¹を超える印刷可能な高移動度有 機半導体^[1]が報告されるようになり、有機半導体を用いた RF-ID タグや温度・振動センサーなど の有機電子デバイスへのさらなる応用が期待されている。10 cm² V⁻¹ s⁻¹を超える代表的な有機半

導体材料については、ホール効果測 定や ESR 測定から、キャリアが分子 間に広がり自由電子的に振る舞う、 すなわちバンド伝導的(バンドライ ク伝導)であることが明らかになっ ている^[2]。これまで、有機半導体はキ ャリアが分子に局在化した伝導、い わゆるホッピング伝導機構に基づい





て分子設計され、再配置エネルギール、隣接する分子との軌道の重なりを反映したトランスファー 積分 t や分子間距離に着目して研究が行われてきた(図 1 左)。しかしながら、10 cm² V⁻¹ s⁻¹級の 有機半導体のキャリアが分子間で非局在化したバンドライク伝導していることが明らかになった ことで(図1右)、バンド伝導機構に基づいた有機半導体の分子設計が必要となってきた。バンド 伝導は、有効質量 m*のキャリアが散乱されながら伝導するモデルで、移動度 µは µ=et/m*(有 効質量m*と緩和時間t)で表される。有効質量m*はトランスファー積分tと反比例の関係にあり、 緩和時間τは、キャリアが散乱を受けてから次の散乱を受けるまでの時間に対応する。この散乱 の主たる原因は、「分子間振動」であることが構造欠陥等の少ない有機半導体単結晶の移動度が温 度低下とともに上昇する事実からわかっている^[2a]。したがって、トランスファー積分 t が大きい ほど *m**は小さく、分子間振動が引き起こすトランスファー積分の乱れ (変化)Δ*t* が小さいほど緩 和時間τは長くなり、移動度は高くなる。 大きなτをもつ分子設計はホッピング伝導機構に基づい たアプローチと同様であるが、一ランク上の移動度の有機半導体の実現のためには、有機半導体 内でのキャリアの散乱(移動度の低下)の主原因である「分子間振動」を如何にして抑制するか が鍵となる。すなわち、新しいコンセプトに基づく有機半導体のための分子システムの開発が必 要不可欠である。また、移動度の向上に加えて、実用に耐えうる有機半導体の要件として、化学 的かつ熱的な高安定性、印刷プロセス性、デバイスにおける熱、環境、およびバイアスストレス

に対する耐久性なども必要である。

筆者らは、上記の要件を満たす有機 半導体材料の開発を目指し、独自性の 高い分子設計指針に基づき、研究に取 り組んできた。まず、正孔輸送性を示 す p型有機半導体に関して、新たに設 計した屈曲型パイ電子系骨格(パイコ ア)は、伝導に携わるパイコアに「屈 曲」という新たな概念を導入し、大き な軌道係数を有する張り出した硫黄元 素間の有効的な軌道の重なりによる高 移動度化、屈曲させることによる溶解



性の向上と分子の長軸方向の分子の揺らぎ(分子間振動)を抑制し、移動度とデバイス熱耐久性 の向上を目指した分子システムである。また、屈曲部位に導入する元素を変えることで元素の性 質を反映したパイコアとしても興味深い。開発した一連の屈曲型パイコアのうち、第一世代屈曲 型パイコアである V 字型および N 字型(図2左)は簡便かつ高効率で合成可能であり、集合体構 造(単結晶)で二次元伝導に有利なヘリングボーン構造を有し、塗布単結晶薄膜で10 cm² V⁻¹ s⁻¹ を超える移動度を示した。また、その伝導機構がバンドライク伝導であることも明らかになった。 さらに、第一世代屈曲型パイコアは、塗布プロセス可能な十分な溶解性と200 °C 以上の結晶安定 性との両立を達成し、高いデバイス熱ストレス耐性も実現した^[3]。第一世代屈曲型パイコア群は、 分子屈曲という新しいコンセプトにより、高い移動度と高い結晶安定性を同時に世界でさきがけ て実現した分子群である。また、ごく最近、分子軌道形態に着目して新たに開発した第二世代屈 曲型パイコアである W 字型および Zigzag 型分子群(図2右)は、第一世代と同様の半導体性能 を有するだけでなく、理論計算から、分子間振動が起こりやすい分子長軸方向について、これま で報告されている高移動度を有する分子群と比較してトランスファー積分の変化 Δt が非常に小 さいことが明らかとなり、次世代の有機半導体材料として期待される^[3e]。

先に述べたように、多種多様なハイエンドデバイ ス開発のためには、p型有機半導体と同様の性能を 示すn型有機半導体の開発も必要不可欠である。し かしながら、大気安定性やキャリア注入障壁の観点 から、n型有機半導体はp型と比べて分子設計にお ける制限が多く、材料開発は極めて遅れている。筆 者らは、ごく最近、分子軌道準位、集合構造、分子 間振動を同時に制御可能な合理的な分子を設計し、 実現することで、電子移動度および環境ストレス耐 性にも優れるロバストな高性能n型有機半導体の開 発にも成功した^[4](図3)。



図 3. 物理的かつ化学的ロバストな電荷輸送性 n型有機半導体分子.

【参考文献】

[1] (a) K. Takimiya *et al.*, *Adv. Mater.*, 23, 1222 (2011). (b) J. Hanna *et al.*, *Nat. Commun.*, 6, 6828 (2015).
(c) H. Matsui, K. Mullen, and J. Takeya *et al.*, *Chem. Mater.*, 28, 420 (2016).

[2] (a) J. Takaya et al., Phys. Rev. B, 81, 161306(R) (2010). (b) K. Marumoto et al., Phys. Rev. Lett., 97, 256603 (2006).

[3] (a) T. Okamoto and J. Takeya *et al.*, *Adv. Mater.*, 25, 6392 (2013). (b) T. Okamoto and J. Takeya *et al.*, *Adv. Mater.*, 26, 4546 (2014). (c) A. Shishido, H. Matsui, and J. Takeya *et al.*, *Nat. Commun.*, 7, 11156 (2016).
(d) S. Watanabe and J. Takeya *et al.*, *Nat. Phys.*, 13, 994 (2017). (e) H. Ishii and T. Okamoto *et al.*, *Adv. Sci.*, 5, 1700317 (2018). (f) T. Okamoto and J. Takeya *et al.*, *Sci. Adv.*, 4, eaao5758 (2018).

[4] T. Okamoto *et al.*, submitted.

【略歴】

- 2003年3月 大阪市立大学大学院理学研究科物質分子系専攻後期博士課程 修了
- 2003年4月 日本学術振興会 SPD (~2006年3月)
- 2003年4月 名古屋大学 大学院理学研究科 博士研究員
- 2005年4月 スタンフォード大学 化学工学科 博士研究員
- 2007年10月 理化学研究所 フロンティア研究システム 研究員
- 2008年4月 理化学研究所 基幹研究所 基幹研究員(組織改編)
- 2009年4月 東京大学 大学院理学系研究科 特任助教
- 2010年11月 大阪大学 産業科学研究所 特任准教授
- 2012年7月 大阪大学 産業科学研究所 准教授
- 2013年5月 東京大学 大学院新領域創成科学研究科 准教授 ~現在に至る
- 2013年10月 JST さきがけ「分子技術と新機能創出」研究者(兼任)(~2017年3月)
- 2014年4月 理化学研究所 創発物性科学研究センター 客員研究員(~現在に至る)
- 2017 年 10 月 JST さきがけ「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」研究者 (兼任)(~現在に至る)

ペロブスカイト量子ドットの開発と LED 応用

山形大学大学院有機材料システム研究科 千葉 貴之

ハイラドペロブスカイト量子ドット(CsPbX₃, X=Cl, Br, I) は、化学組成および粒径サイズにより可視光全域での発光波長 制御が可能なナノ結晶である(図1)。半値幅の狭いシャープな 発光スペクトルと非常に高い発光量子収率を示し、4K・8K に 対応する国際色域規格 BT.2020 を満たすことから、LED 材料 として注目を集めている¹⁾。オレイン酸やオレイルアミンなど の長鎖アルキル配位子により、トルエンやオクタンなどの無極 性溶媒へ分散し、塗布印刷法を用いたデバイス作製が可能であ る²⁾。ペロブスカイト量子ドットの精製には、再沈殿洗浄と遠 心分離により、未反応前駆体や過剰な配位子などの不純物を除 去することが一般的である。しかしながら、イオン性のペロブ スカイト量子ドットは、洗浄溶媒の誘電率や水分に対して影響 を受けやすく、配位子の脱離や表面欠陥が生じる³⁾。表面欠陥 はトラップサイトとして振る舞うため、発光量子収率が低下す



図1. ペロブスカイト量子ドット構造

ることが知られている⁴⁾。また、絶縁性である長鎖アルキル配位子は電荷の注入や輸送を阻害すること から、分散安定性とデバイス性能は相反関係にある⁵⁾。本発表では、ペロブスカイト量子ドットの表面 配位子と化学組成が発光特性や LED 特性に与える影響について解説する。配位子交換やハロゲンアニ オン交換といった『追処理技術』によりハロゲンアニオン欠陥を補填することで、発光量子収率の向上、 発光波長の制御、ペロブスカイト量子ドット LED の高性能化を実現している⁶⁾。

1. ペロブスカイト量子ドットのハロゲンアニオン交換

ペロブスカイト量子ドットは、 ハロゲンアニオンの組成により、 深青色から深赤色領域で発光波長 を制御することができる。CsPbCl₃ は深青色の 410 nm、CsPbBr₃ は緑 色の 510 nm、CsPbI₃では深赤色の 700 nm を示す。また、複数のハロ ゲンアニオンを混合し、それらの



図 2. 混合ハロゲンアニオンを有するペロブスカイト量子ドットの作成方法

比率に応じて発光波長を調整できる。例えば、CsPb(Cl/Br)3 は青色から緑色、CsPb(Br/I)3 は緑色から赤 色の領域で発光するため、可視光全域にわたり発光色を制御できる。一般的に、混合ハロゲンアニオン のペロブスカイト量子ドットを得るために、3 種類の方法が提案されている(図2)。最も一般的な手法 は、異なるハロゲン化鉛を同時に使用する直接合成法である。合成時に加えるハロゲン化鉛の比率によ り、発光波長を制御している。2 つ目は、異なるハロゲン組成からなるペロブスカイト量子ドットを混 合する手法である。CsPbBr₃に CsPbCl₃や CsPbI₃を加えることで、混合ハロゲン組成をもつ CsPb(Cl/Br)₃ および CsPb(Br/I)₃を合成できる。しかし、この手法では発光色の異なる単一ハロゲン組成のペロブスカ イト量子ドットをそれぞれ合成しておく必要がある。また、室温下で低い相安定性をもつ CsPbI₃を用い るため、発光特性の低下が懸念される。3 つ目は、より簡便なハロゲンアニオン交換を利用した手法で ある。合成後の CsPbBr₃ にハロゲン化塩を添加することで、混合ハロゲン組成の CsPb(Cl/Br)₃や CsPb(Br/I)₃を合成できる。この手法は、直接合成法や混合法よりも容易であり、直接合成したペロブス カイト量子ドットの発光波長や半値幅に変化がないことから、非常に有用な手法である。

2. アニオン交換によるペロブスカイト量子ドット LED の高性能化

緑色 CsPbBr₃ とハロゲンアニオン塩 を用いたハロゲンアニオン交換により、 赤色ペロブスカイト量子ドット CsPb(Br/I)3の合成と LED 応用を検証し た¹¹⁾。ハロゲンアニオン塩には長鎖ア ルキルアンモニウム塩のオレイルアミ ンヨウ素 (OAM-I) と、アニリンヨウ 酸塩(An-HI)を用いた。合成後の CsPbBr₃に OAM-I および An-HI を添 加・撹拌することでハロゲンアニオン 交換を行った(図 3)。最大発光波長はア ニオン交換前の 508 nm から、644 nm (An-HI) および 649 nm (OAM-I) と長 波長化を示した(図4a)。X線光電子分 光法により化学組成を求めたところ、 アニオン交換した CsPb(Br/I)₃は、鉛に 対してのハロゲンアニオンの組成比が ほぼ 1:3 を示した。溶液状態の発光量子 収率は、ハロゲンアニオン交換前の



図 4. アニオン交換における物性比較 (a) PL, (b) FTIR, (c) ¹H-NMR, (d) AFM

38%から An-HI で 69%、OAM-I で 80%と大幅に向上した。DDAB を用いた配位子交換と同様に、アン モニウム塩がハロゲンアニオン欠陥を効果的に補填することを示している。また、FT-IR 法による配位 子の同定により、ハロゲンアニオン交換後ではカルボン酸由来の C=O 伸縮振動(1710 cm⁻¹)が消失し ていること確認した。また、オレイルアミン由来の N-H 変角振動(1570 cm⁻¹)はハロゲンアニオン交 換前後で観測されたことから、ハロゲンアニオン交換によりオレイン酸が脱離することを明らかにした (図 4b)。フェロセンを基準物質とした¹H-NMR 測定において、オレイルアミン由来のピークが大幅に 減少した(図 4c)。フェロセンとの相対濃度比は、交換前の CsPbBr₃ で 0.37、交換後は OAM-I で 0.06、 An-HI は 0.03 となり、OAM-I でハロゲンアニオン交換した CsPb(Br/I)₃ では、An-HI よりも 3 倍の配位子 濃度であることを示している。OAM-I のオレイルアミンは量子ドット表面に再配位するのに対し、嵩高 いアニリンは配位することができず、 濃度が低下したと考えられる。また、 ドット表面の配位子量は、成膜性や表 面粗さに影響を与える。AFM 測定か ら、配位子濃度が高いほど平滑な膜質 を示しており、ペロブスカイト量子ド ットの配位子状態と膜質の相関性を



図 5. (a) CIE 色度座標、(b) 外部量子効率特性、(c) 耐久寿命特性@100 cd/m²

確認した (図 4d) ペロブスカイト量子ドット LED の特性を図 5 に示す。発光波長と CIE 色度は、OAM-I で 653 nm・(0.72, 0.28)、An-HI で 645 nm・(0.71, 0.28)となり、BT.2020 の赤色領域を満たした。外部量 子効率は、OAM-I で世界最高水準の 21.3%を達成し、An-HI についても 14.1%と高い効率を示した。ま た、耐久寿命測定において、An-HI でハロゲンアニオン交換した LED において、OAM-I (輝度半減 5 分)よりも 36 倍の長寿命化 (輝度半減 180 分)を達成した。

【参考文献】

- L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, *Nano Lett.*, vol 15, no. 6, pp.3692-3696 (2015).
- T. Chiba, K. Hoshi, Y. J. Pu, Y. Takeda, Y. Hayashi, S. Ohisa, S. Kawata, J. Kido, ACS Appl. Mater. Interfaces, vol 9, no. 21, pp.18054-18060 (2017).
- K. Hoshi, T. Chiba, J. Sato, Y. Hayashi, Y. Takahashi, H. Ebe, S. Ohisa, J. Kido, ACS Appl. Mater. Interfaces, vol 10, no. 29, pp.24607-24612 (2018).
- H. Ebe, Y. Takahashi, J. Sato, T. Chiba, S. Ohisa, J. Kido, J. Photopolym. Sci. Tec. vol 31, no. 3, pp. 329-333 (2018).
- 5) T. Chiba, J. Kido, J. Mater. Chem. C. vol 6, no. 44, pp. 11868-11877 (2018).
- T. Chiba, Y. Hayashi, H. Ebe, K. Hoshi, J. Sato, S. Sato, Y. J. Pu, S. Ohisa, J. Kido, *Nat. Photon.*, vol 12, no. 11, pp.681-687 (2018).

【略歴】

2009 年 4 月 日本学術振興会 特別研究員 (DC2 化学)

2010 年 3~9 月 日本学術振興会 優秀若手研究員海外派遣事業 (米国 UCLA, Yang Yang Lab.)

2011 年 3 月山形大学大学院理工学研究科 博士後期課程 有機デバイス工学科 修了
博士(工学) 工博甲第 317 号 (指導教員:城戸 淳二 教授)

- 2011 年~2015 年 JST 戦略的イノベーション創出推進プログラム(S イノベ) プロジェクト研究員
- 2016 年~2017 年 JST 革新的イノベーション創出プログラム(COI) プロジェクト助教

2017 年 12 月~ 山形大学大学院有機材料システム研究科 助教

城戸・笹部・千葉研究室

希土類元素を用いたインターロック分子の合成

[背景]

カテナン、ロタキサンなどは複数の分子 (コンポー ネント) が化学的結合ではなく機械的結合と呼ばれる 空間を介した結合により結ばれた分子であり、一つの 分子として振る舞う。このように絡み合ったり、貫通 していたりする分子はインターロック分子と総 称される。インターロック分子の合成法として は当初、偶然貫通構造をとることを利用してい たが、より高収率な合成手法の開発が行われて いる。例えば、ホスト-ゲスト相互作用を利用し た合成法があり、具体的にはシクロデキストリ ンとポリエチレングリコールの疎水性相互作 ペパー 用、クラウンエーテル-二級アンモニウム塩の水 素結合などがある。それとは別に金属への配位 を利用した合成法 (メタルテンプレート) も開 発されており Cu、Zn、Pd などの後周期遷移金 岩手大学 助教 塚本 匡



Fig. 2 環状錯体とロタキサン

属とピリジン、ビピリジン、フェナントロリンの組み合わせが多く用いられている。 その中でも我々は、ピリジンビスアミド型の環状配位子 MC30 が Pd に配位し NNN ピ ンサー型環状錯体 Pd(MC30)を用いて、Pd の配位結合を駆動力とした低分子ロタキサ ン、高分子ロタキサンの合成を行なっている (Fig. 2)。近年はロタキサン構造を利用 した高効率な触媒的分子内ヒドロアミノ化反応の開発など、ロタキサン構造自体を特 殊な反応場とみなした反応開発が行われている (Fig. 3)。特に高分子反応系では、ほ

ぼ 100%の転化率、反応後半での加速、高 重合度の基質ほど反応速度が速い、など通 常とは全く異なる挙動が観測された。この 高分子反応は非常に限定的な反応および 高分子基質にしか適応できず、詳細を明ら かにするためには基質適応範囲を広げる 必要がある。



本研究では、MC30 と貫通可能な軸分子群を増やすことを目的に、中心金属を前周 期遷移金属である Sc、Y などの希土類金属に変更した。これにより、得られた環状錯 体は Pd(MC30)とは異なる配位形式を持つ環状錯体が得られ、さらにこれまで貫通さ せることができなかった骨格を持つ軸分子を貫通させることに成功した。また希土類 型環状錯体の特徴を活かしてロタキサンの one-pot 合成も達成ので報告する。 [Sc および Y 原子を中心金属に持つ環状錯体の合成]

MC30 と Sc(OTf)3 をアセトニト リル中で反応させることで、白色粉 末の Sc 環状錯体を 2 種類得た (Scheme 1)。一つ目は Sc 原子 1 つ に対して MC30 が 1 分子配位した Sc(MC30)、二つ目は Sc 原子 1 つに 対して MC30 が 2 分子配位した Sc(MC30)2 である。この二種類の錯 体は反応時に加える Sc(OTf)3の量を 変えることでそれぞれ選択的に合成 可能であった。Fig 4. に合成した Sc(MC30)₂ とこれまで我々が用いて きた Pd(MC30)の単結晶 X 線構造解 析の結果を示す。Pd(MC30)を含めピ リジンビスアミド型の配位子は、ア ミドプロトンが引き抜かれた状態で



Fig. 4 Sc(MC30)2の単結晶 X 線構造解析

Pd がアミド結合の N、ピリジンの N、アミド結合の N の NNN ピンサー型の錯体を形成する。一方で、今回合成した Sc(MC30)2 はアミド結合が反転し、カルボニルの O、 ピリジンの N、カルボニルの O の ONO 型に配位していた。この分子構造は¹H、¹³C NMR、ESI-HR-MS によっても支持されるものであり、Sc(MC30)でも同様な配位形式 をとっているものであると考えられる。他の希土類元素である Y や La を用いて環状 錯体の合成を同様に試みたところ、配位子が金属原子と 1:1 で配位した ONO 型の Y(MC30)、La(MC30)のみ選択的に得られた。希土類元素がアミド結合のカルボニル基 と優先的に配位することを利用して、次に貫通型錯体の合成を試みることとした。

[Sc(MC30)を用いた貫通錯体の形成] これまで、我々が扱ってきたピリジンビス アミド型環状錯体 Pd(MC30)に対して貫通 可能な軸分子はピリジンの 2,6-位からエチ ニレン、ビニレン、メチレンオキシ鎖で分 子鎖伸長された構造に限られてきた。今回 中心金属を Sc に変えた Sc(MC30)の配位形 式から Sc はカルボニルの O 原子と優先的 に配位すると考えられる。そのため、これ



Fig. 5 Pd(MC30)に貫通可能な軸分子骨格

まで貫通不可能であった軸分子、中でもカルボニル基により分子鎖伸長された軸分子 が貫通できるのではないかと考えた。2,6-ビスベンゾイル型軸分子を用いることにし た。MC30、Sc(OTf)₃、軸分子1をア セトニトリル中で混合すると黄色 の溶液が得られた。この溶液から単 結晶を作成し、X線構造解析を行な ったところ、Sc(MC30)に対して軸 分子1が貫通した錯体が得られてお り、その際軸分子1とSc原子は予 想通り ONO 型で配位していること が確認された。これら一連の錯体は 水を加えると直ちに分解され、



Fig.6 貫通型錯体の単結晶 X 線構造解析

MC30と軸分子1が回収される。この水への不安定性を利用することで次にロタキサンの one-pot 合成に展開することにした。

[Sc(MC30)を用いたロタキサンの形成]

これまで Pd(MC30)を用いたメタルテンプレート法によるロタキサンの合成は①貫 通錯体の形成、②嵩高い分子による軸末端の封鎖、③脱メタル化の3段階を必要とす る。特に Pd の脱メタル化には加圧下での CO 処理、もしくは KCN のようなハイリス クな化合物を用いる必要がある。Sc(MC30)やその貫通型錯体は水に不安定であるが、 言い換えれば脱メタル化を「水を加える」という単純操作で行えるということである。 そこで one-pot でロタキサン合成を試みた。両末端に OH 基を有する軸分子 2 を用い て貫通型錯体を形成させた後、嵩高いイソシアネート化合物 3 により末端封鎖反応を 行なった. その後、水を加えることで脱メタル化し、[2]ロタキサン[2]Rot を得た。興 味深いことに、副生成物として MC30 が二つ貫通した[3]ロタキサン[3]Rot も少量得 られていた。MC30 を軸分子 2 に対して 4 等量用いることで[3]Rot のみを得ることが

達成できた。このような[3]ロタ キサンを合成できたのは多座配 位可能な希土類元素を用いたた めであると考えられる。当日は Y(OTf)3を用いたロタキサン合成 についても報告する予定である。



【略歴】

Scheme 2 Sc を用いたロタキサンの one-pot 合成

2016年3月山形大学大学院理工学研究科有機材料工学専攻修了(前山勝也研究室) 2016年4月東京工業大学理工学院研究員(高田十志和研究室) 2016年6月東京工業大学理工学院特任助教(高田十志和研究室) 2018年4月東京工業大学理工学院研究員(高田十志和研究室) 2018年11月岩手大学理工学部助教(大石・芝崎研究室)現職に至る

フルオレンポリエステルの光学特性と複屈折評価に基づく分子設計

大阪ガスケミカル株式会社 フロンティア マテリアル研究所 次世代材料研究部 アドバンストポリマーチーム 大田善也

1. 背景

近年、デジタルカメラやスマートフォンに搭載されているカメラの高機能化は著しく、高画素化や薄型化に向けた改良が行われている。そのため、光学レンズ材料に対しての要求も高まっており、さらなる高屈折率、低複屈折、高耐熱性の特性を持つ材料が求められている。

光学レンズ材料としては、加工性や生産性の良さから、ガラス材料からプラスチック材料への置き 換えが進んでおり、フルオレンポリエステル(Fig.1、Fig.2)は、高屈折率、低複屈折、高耐熱性など の特長を有するため、光学レンズに適した材料として広く用いられている。特に、高画素化を図るうえ では、レンズの結像性能を高める必要があるため、複屈折が非常に重要であり、化学構造に基づく 低複屈折材料の開発が進められている。



Fig.1 フルオレンポリエステルの構造式

Fig.2フルオレンポリエステルのペレット外観

2. 樹脂の複屈折評価方法とその課題、及び少量の樹脂にて評価可能な複屈折評価法確立の意義 一般的に、樹脂の複屈折を評価するためには、成形体を作製し、レタデーション値で比較する方 法が用いられるが(Fig.3)、成形体の作製には射出成形機を用いるため、樹脂が大量に必要となる。 そのため、十分な樹脂量の確保ができない新規樹脂の開発においては、複屈折を精度良く評価す ることが困難であった。そこで、少量の樹脂にて評価可能な複屈折評価法を確立することとした。¹⁾



Fig.3 一般的な樹脂の複屈折評価方法

3. 少量の樹脂にて評価可能な複屈折評価法の検討

複屈折評価法の確立に向けて、まずは、射出成形機を用いて作製した成形体と、熱プレスと延伸 機により作製した少量試験片の複屈折の比較を行うこととした。評価に用いた樹脂は、Fig.1のR基 が異なるフルオレンポリエステル4種を用い、それぞれ芳香族の含有量や置換位置が異なっている。 射出成形による複屈折評価の結果を以下に示す。



Fig.4 R 基が異なるフルオレンポリエステル 4 種の射出成形による複屈折評価

少量試験片の複屈折測定には、オンライン測定法とオフライン測定法の2 種類の測定法があり、 オンライン測定法は、延伸をしながら複屈折を測定する方法であるため、配向に関与しない変形(す べり)や高分子鎖の緩和の影響を把握でき、精度の良い測定ができる点がメリットである。しかしなが ら、装置が特殊であるため汎用的でない点がデメリットである。一方、オフライン測定法は、延伸サン プルを作製後、複屈折を評価する方法であるため、汎用的な装置で評価可能である点がメリットであ るが、すべりや高分子鎖の緩和の影響がわからない点がデメリットである。^{2)~6)}

本検討では、まず精度の良い複屈折評価が可能と考えられるオンライン測定法を用いた検討を行い、続いてより汎用性の高いと考えられるオフライン測定法を用いた検討を行った。

3-1. オンライン測定法による複屈折評価

以下の手順で評価を行った。得られたデータの一例を Fig.5 に示す。

- 熱プレスにより短冊試験片(10mm×50mm×0.6mm)を作製
- ② Tg+15℃、速度 100%/分にて延伸
- ③ 延伸中の応力と複屈折を測定
- ④ 応力と複屈折のグラフから応力光学係数を算出



Fig.5 オンライン測定法による複屈折評価の一例(応力-複屈折のプロット)

サンプル4種について同様の実験を行い、成形体の複屈折と比較した結果を Fig.6 に示す。オンライン測定法と成形体の複屈折評価結果に対して相関性を見出すことができたため、本手法が有効であることが明らかとなった。



Fig.6 オンライン測定法と成形体の複屈折評価の比較

3-2. オフライン測定法による複屈折評価

オフライン測定では、上述したすべりや高分子鎖の緩和の測定誤差の影響が考えられたため、まずは種々の条件にて延伸を行い、誤差発生の傾向を確認することとした。その結果をFig.7に示す。 4 倍以上の高延伸倍率では複屈折が横ばいとなり、高分子鎖のすべりによる測定誤差が大きくなるが、Tg+10℃、2~4 倍の延伸条件であれば、測定誤差が少ないことがわかった。



Fig.7 オフライン測定法による測定誤差の傾向

Fig.7 により得られた結果に基づき、以下の手順で評価を行った。得られたデータの一例を Fig.8 に示す。

- 熱プレスにより短冊試験片(10mm×50mm×0.6mm)を作製
- ② Tg+10℃、速度 50%/分の下、2~4 倍に延伸。予めつけた点の間隔から延伸倍率を読み取る。
- ③ 各試験片の複屈折を測定
- ④ 延伸倍率と複屈折のグラフから、直線近似式を作成
- ⑤ 倍率=3倍の複屈折を評価値とする



Fig.8 オフライン測定法による複屈折評価の一例(延伸倍率-複屈折のプロット)

サンプル4種について、同様の実験を行い成形体の複屈折と比較した結果を Fig.9 に示す。オフライン測定法と成形体の複屈折評価結果についても、相関性を見出すことができたため、より汎用性の高いオフライン測定法であっても、精度良く複屈折評価が可能であることが明らかとなった。詳細な検討結果については発表当日に解説する。



Fig.9 オフライン測定法と成形体の複屈折評価の比較

4. その他

本講演では、上記以外にその他フルオレン材料の特長や用途例についても紹介する。

【参考文献】

1)大田善也、渡邉久芳、加藤真理子、宝田亘、鞠谷雄士 プラスチック成形加工学会誌 2015, 27, 94

2) Ryu, D. S.; Inoue, T.; Osaki, K. Polymer 1998, 39, 2515

3) Koike, Y.; Cakmak, M. Polymer 2003, 44, 4249

4) Curgul, S.; Yilgor, I.; Yilgor, E.; Erman, B.; Cakmak, M. Macromolecules 2004, 37, 8676

- 5) Kanuga, K.; Cakmak, M. Macromolecules 2013, 46, 6300
- 6)大越豊、白井宏彦、後藤康夫、奈倉正宣 繊維学会誌 1999, 55, 21

【略歴】

 2011年3月
 名古屋工業大学大学院 物質工学専攻博士前期課 修了

 2011年4月~2016年3月
 大阪ガスケミカル株式会社 ファイン材料事業部 開発センター 研究員

 2016年4月~現在
 大阪ガスケミカル株式会社 フロンティア マテリアル研究所

 次世代材料研究部 アドバンストポリマーチーム 研究員

山形大学 黒瀬 隆

1. はじめに

二酸化炭素排出量の低減などに向け、自動車などの構造部材へ比強度・比剛性に優れる繊維強 化樹脂複合材料(FRP)の適用が進められている^{1:2)}。自動車のボデー部品のように多方向から 入力が加わる可能性のある部材には、強化繊維が面内に等方的に分散するFRPが用いられるケ ースがある。このようなFRPは、面内方向に等方的な力学特性を示す一方で、図1に示すよう に、ある任意の方向からの荷重やひずみの入力を考えた場合には、入力方向にほとんど補強効果 を示さない繊維が存在することになる。そのため繊維充填量に対する補強効率は低下することに なり、複合則(式1)における補強効率αは、理論的に最大で0.375となることが知られている。

$$\sigma_c = \alpha V_f \sigma_f + (1 - V_f) \sigma_m \tag{1}$$

ここで α は添加フィラーの補強効率、 V_f はフィラーの体積分率、 σ_c 、 σ_f 、 σ_m はそれぞれ複合材料、フィラー、樹脂マトリクスの強度である。面内に等方的な力学特性を示し、且つ、高いフィラー補強効率を示す複合材料として、扁平粒子が面内方向に配向する複合材料が考えられる³⁻⁵⁾。B. Glavinchevski らは³⁾、直径 20mm の金属扁平粒子と樹脂フィルムとを手作業で規則的に積層したモデル試験体を作製し、力学特性評価より扁平粒子の補強効率 α が 0.55 と高い値を示すことを示した。また、L. J. Bonderer らは⁴⁾、水と空気の界面に形成させた単層の無機扁平粒子を基盤に付着させた後、その上に高分子水溶液をスピンコートして乾燥させる方法を繰り返し扁平粒子強化樹脂複合材料を作製した。そして力学試験を行った結果より、無機扁平粒子による高い補強効率を報告している。このように扁平粒子強化樹脂複合材料の優れた力学特性は報告されているが、上記のような試料作製プロセスは工程数が多く煩雑という課題がある。そこで本研究では簡素な工程で材料を作製し、プレス成形のような生産性に優れる成形方法に適用可能な材料設計とプロセス設計コンセプトの確立を目指した研究を行う。



図1 (a) 面内等方分散型の不連続繊維強化樹脂、(b) 扁平粒子強化樹脂.

2. 扁平粒子強化複合材料の作製

図2に本研究で用いた扁平粒子強化エポキシ樹脂の作製工程の概略を示した。樹脂は熱硬化性 エポキシ樹脂(主剤:ビスフェノールA、硬化剤:4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、硬化促 進剤:1,2-ジメチルイミダゾール)を用いた。金属扁平として、東洋アルミニウム(株)製のアル ミ扁平(MG1000、平均粒径:30 µm、厚さ:0.3~2 µm)を用いた。

本研究では、アルミ扁平を添加しないエポキシ樹脂単体とアルミ扁平を20vol%添加した複合 材料を作製した。複合材料の作製は、エポキシ樹脂原料を混合後(主剤/硬化剤/促進剤=53:47:1)、 アセトン洗浄したアルミ扁平を加え、自転公転式ミキサー(あわとり練太郎ARE-310、(株)シンキ ー)で2,000rpmで10分間、真空脱泡機(小型真空脱泡ミキスタ、ミキスタ工業(株))で60分 間撹拌後、金型(150×100×1.8mmt)へ投入した。金型をホットプレス機(ミニテストプレス、(株) 東洋精機製作所)を用いて100℃で3時間加熱した後、冷却・脱型した複合材料を機械加工しダン ベル試験片を作製した。

機械特性評価として引張試験・曲げ試験(Autograph AGS-X、島津製作所社製)を行った。力学 試験前の試験片の断面を研磨し、扁平粒子の分散・配向状態の観察を行った。また、試験後に破 断面観察を行った。



図2 扁平粒子強化エポキシ樹脂の作製工程.

3. 扁平粒子強化エポキシ樹脂複合材料の内部構造と力学特性

図3にアルミ扁平がエポキシ樹脂中に 20vol%充填する複合材料試験片の断面観察結果を示す。 アルミ扁平粒子は均一に分散し、面内方向である紙面左右方向を主配向としている様子が観察で きる。図4に曲げ弾性率測定結果を示した。アルミ扁平粒子を 20vol%添加することにより、曲げ 弾性率が大きく向上した(10.1GPa)。曲げ弾性率に複合則を適用すると補強効率αは0.55となる。 前述したように等方分散型の繊維強化樹脂の場合、強度と弾性率の複合側における補強効率αは、 いずれも理論的に最大でも0.375 であり(実験的には0.29程度⁶⁾)、今回、扁平粒子強化樹脂の 高い補強効果が検証できたと言える。一方、曲げ強度はエポキシ樹脂単体が147MPaに対し、複合 材料は122MPa であった。試験片の破断面観察から、破断していない扁平粒子が散見され、樹脂と 粒子の界面強度が不十分であると推測された。今後、界面強度を向上させる検討が必要である。



図3 複合材料試験片の断面 SEM 画像.



図4 曲げ弾性率の結果.

4. おわりに

樹脂と扁平粒子との混合物をプレス成形するような工業的な製造プロセスを適用した扁平粒子 強化樹脂複合材料を作製した。弾性率の複合則においてフィラーの補強効率αは0.55 であり、面 内に等方分散する繊維強化樹脂に比べて高い値を示した。強度において扁平粒子の補強効果が得 られなかった理由として、扁平粒子と樹脂の界面強度が不十分であることが推測できた。今後、 界面強度を向上させる検討や熱可塑性樹脂を用いた扁平粒子強化熱可塑性樹脂複合材料の研究を 進める予定である。

【参考文献】

1) K. Hayashi, K. Ikeda, K. Hokazono, N. Katahira, Y. Kimoto, Development of Stampable Thermoplastic CFRP and its Application Stack Frame, J. Soc. Auto. Eng. Jap, 71(6) p.10 (2017).

2) H. Urayama, T. Kitamura, Y. Adachi, Y. Iwano, M. Baba, Mass Production Development of the Car Shell Inner Parts applied Sheet Mold Compounds, J. Soc. Auto. Eng. Jap, 72 (6) p. 4 (2018).

B. Glavinchevski, and M. Piggott, Steel Disc reinforced polycarbonate, J. Mat. Sci.,
 p. 1373 (1973).

4) L. J. Bonderer, A. R. Studart, L. J. Gauckler, Bioinspired Design and Assembly of Platelet Reinforced Polymer Films, Science, 319 (5866), p.1069 (2008).

5) J. Rexuer and E. Anderson, Composites with Planar Reinforcements (Flakes, Ribbons)-A Review, Poly. Eng. Sci, 19, pp.1 (1979).

6) M. Hashimoto, T. Okabe, and M. Nishikawa, Development of thermoplastic press sheet with in-plane randomly oriented and dispersed carbon mono-fiber and evaluation of the mechanical property, J. Jap. Soc. Com. Mat., 37, p. 138 (2011).

【略歴】

2004年3月			博士(工学)(山形大学)
2004年3月	\sim	2005年3月	山形大学 VBL (博士研究員)
2005 年 4 月	\sim	2007年2月	南ミシシッピ大学(博士研究員)
2007年4月	\sim	2014年12月	トヨタ自動車(株)材料技術部
2014年1月	\sim	2016年12月	トヨタ自動車ヨーロッパ
2017年1月	\sim	2017年7月	トヨタ自動車(株)材料技術部
2017 年 9 月	\sim	現在	山形大学 (プロジェクト准教授)