

Academic Program [Oral A] | 18. Polymer : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 9:00 AM - 11:30 AM JST | Tue. Mar 19, 2024 12:00 AM - 2:30 AM UTC 🏢 D342(342, Bldg. 3 [4F])

[D342-2am] 18. Polymer

Chair: Bungo Ochiai, Yuki Nagao

🇯🇵 Japanese

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[D342-2am-01]

Synthesis of copolymers with sulfobetaine and pH and metal ion responsive moieties as side chains and their characterization in aqueous solutions

○Rina Sakai¹, Hideji Osuga^{1,2}, Hidefumi Sakamoto^{1,2} (1. Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University, 2. Faculty of Systems Engineering, Wakayama University)

🇯🇵 Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[D342-2am-02]

Synthesis of Cross-Linked Polycarbonates via the Terpolymerization of CO₂, Epoxide, and Diepoxide

Chihiro Maeda¹, ○Kaito Niki¹, Kenta Kawabata¹, Yuma Sako¹, Takumi Okihara¹, Kazuto Takaishi¹, Tadashi Ema¹ (1. Grad. Sch. Nat. Sci. Technol., Okayama Univ.)

🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[D342-2am-03]

Synthesis and Physical Properties of a Li-ion Conductive Sulfonated Polyimide Using a Regioselective Isomer of Naphthalene Tetracarboxylic Anhydride

○Yuki Yamaguchi¹, Kentaro Aoki¹, Seiya Ikuta¹, Nobuyuki Zettsu², Yuki Nagao¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Faculty of Engineering, Shinshu University)

🇯🇵 Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[D342-2am-04]

Interfacial structure of sulfonated polyimide thin film using neutron reflectometry

○Yuki Nagao¹, Kentaro Aoki¹, Seiya Ikuta¹, Tsukasa Miyazaki², Noboru Miyata³, Hiroyuki Aoki^{4,5}, Attila Taborosi⁶, Michihisa Koyama⁶, Shusaku Nagano⁷, Katsuhiko Yamamoto⁸ (1. JAIST, 2. Kyoto Univ., 3. CROSS, 4. JAEA, 5. KEK, 6. Shinshu Univ., 7. Rikkyo Univ., 8. Nagoya Inst. Tech.)

🇯🇵 Japanese

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[D342-2am-05]

Self-assembly of Nanographenes with hydrogen bonding sites

○Haruka Moriguchi¹, Ryo Sekiya¹, Takeharu Haino^{1,2} (1. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, 2. International Institute of sustainability with Knotted Chiral Meta Matter (WPI-SKCM2))

🇯🇵 Japanese

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[D342-2am-06]

Fatigue suppression in cyclic bending using tri-layered polyethylene terephthalate films

○Hinako Yamashita¹, Yusho Kishimoto¹, Kyohei Hisano¹, Atsushi Shishido¹ (1. Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech)

◆ English

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

[D342-2am-07]

Creation of Polymer Nanostructures by Living Coordination Block Copolymerization of Allenes through PISA Process and Their Applications to Superhydrophobic Surface Coatings

○Lin Yang¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

Break

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[D342-2am-08]

Hierarchical Macro-/Microphase-Separated Structure Formation via Controlled UV curing Using Polymer Domant with C-I Endgroups

○Honoka FUMOTO¹, Shuhei ABE¹, Ayane MOCHIZUKI¹, Kenichi OYAIZU¹, Takeo SUGA¹ (1. Waseda University, School of Advanced Science and Engineering)

◆ English

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

[D342-2am-09]

Selective Incorporation of Inorganic Nanoparticles into Bicontinuous Microdomains via Controlled UV-curing

○William Alexander Budiman¹, Ayane MOCHIZUKI¹, Kenichi OYAIZU¹, Takeo SUGA¹ (1. Waseda University, School of Advanced Science and Engineering)

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[D342-2am-10]

Design of Telechelic Brush-type Polymers with Terminal Functional Groups

○Yoshihiro Terao¹, Ryusuke Kishida¹, Kenichi Oyaizu¹, Takeo Suga¹ (1. Waseda University, School of Advanced Science and Engineering)

◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[D342-2am-11]

Modification of carbohydrate-based aliphatic polycarbonates by additives and its recycle system

○Shunsuke Fujimata¹, Tatsuo Taniguchi¹, Takashi karatsu¹, Daisuke Aoki¹ (1. Chiba University)

◆ English

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[D342-2am-12]

Design of highly selective PDMS membranes for CO₂ separation

○Aleksandar Staykov¹, Shigenori Fujikawa¹ (1. Kyushu University)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[D342-2am-13]

Investigation of applicability of five-membered cyclic carbonate structure for toughening polyolefins

○Hana Koizumi¹, Bungo Ochiai¹ (1. Yamagata Univ.)

🇯🇵 Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[D342-2am-14]

Development of X-ray shielding transparent materials by copolymerization of bismuth carboxylate polymers containing polymerizable functional groups and vinyl monomers

○Ryo Kamiya¹, Hiroyasu Tanaka², Hideki Ueda², Kazuyoshi Uera², Kikuo Furukawa², Yoshio Nishimura², Yoshimasa Matsumura³, Bungo Ochiai¹ (1. Yamagata Univ., 2. Mitsubishi Gas Chemical. Co. Inc., 3. Osaka Inst. Tech)

スルホベタインと pH 及び金属イオン応答性部位を側鎖に持つ共重合体の合成と水溶液中における物性評価

(和歌山大院システム工¹・和歌山大システム工²) ○酒井 理奈¹・大須賀 秀次^{1,2}・坂本 英文^{1,2}

Synthesis of copolymers with sulfobetaine and pH and metal ion responsive moieties as side chains and their characterization in aqueous solutions (Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University¹・Faculty of Systems Engineering, Wakayama University²)
○Rina Sakai¹, Hideji Osuga^{1,2}, Hidefumi Sakamoto^{1,2}

Polysulfobetaine (PSB) has temperature responsiveness in aqueous solution, which is the upper critical solution temperature (UCST). On the other hand, monoazacrown is expected to control water solubility by protonation on the nitrogen atom in the ring and complexation with metal ions. That is, increase of water solubility of the copolymer is expected due to protonation of the nitrogen atom in the crown ring below pKa and complex formation between the crown ether moiety and the metal ion. In this study, copolymers (P(SB-*r*-18C6)) of methacrylates of sulfobetaine and monoaza-18-crown-6 were synthesized and the effects of pH and the type and concentration of metal ions on UCST were investigated with transmittance measurement. Metal ion responsiveness of UCST was observed for PSB, independent of the copolymer with monoaza-18-crown-6. And then, the effects of type and concentration of metal ions on UCST of PSB and the copolymers were compared.

Keywords : Sulfobetaine; Upper Critical Solution Temperature; Monoaza-crown Ether; Copolymer; Metal Ion

ポリスルホベタイン (PSB) は水溶性に温度応答性があり、上限臨界溶液温度 (UCST) を持つ。一方、環内に 1 個の窒素原子を含むモノアザクラウンエーテルは、窒素原子のプロトン化、及び金属イオンとの錯形成により水溶性の制御が期待できる。すなわち、pKa 以下におけるクラウン環内の窒素原子のプロトン付加、及びクラウンエーテル部分と金属イオンとの錯形成による水溶性の向上が予想される。本研究では、スルホベタイン並びにモノアザ-18-クラウン-6 を持つメタクリル酸誘導体との共重合体 (P(SB-*r*-18C6)) の合成を行い、pH と金属イオンの種類や濃度が UCST に及ぼす影響を透過率測定で調べた (Fig. 1, 2)。そして、金属イオン応答性はモノアザ-18-クラウン-6 との共重合体によらず PSB 単独でもみられるため、金属イオンの種類や濃度が UCST に及ぼす影響について、PSB と共重合体とについて比較した。

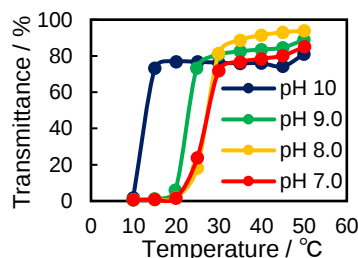
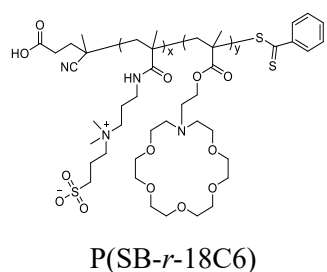


Fig. 1 Transmittance of P(SB-*r*-18C6)(95:5)_{aq.}

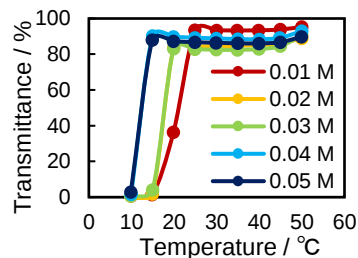


Fig. 2 Transmittance of P(SB-*r*-18C6)(95:5)_{aq.} with the addition of KCl

ナフタレンテトラカルボン酸無水物の位置異性体を用いた リチウムイオン伝導性スルホン化ポリイミドの合成と物性

(北陸先端大¹・信州大工²) ○山口 祐樹¹・青木 健太郎¹・生田 聖也¹・是津 信行²・長尾 祐樹¹ Synthesis and Physical Properties of a Li-ion Conductive Sulfonated Polyimide Using a Regioselective Isomer of Naphthalene Tetracarboxylic Anhydride (¹ *Japan Advanced Institute of Science and Technology*, ² *Faculty of Engineering, Shinshu University*) ○Yuki Yamaguchi,¹ Kentaro Aoki,¹ Seiya Ikuta,¹ Nobuyuki Zettsu,² Yuki Nagao¹

Alkyl sulfonated polyimide (ASPI) is an amphiphilic polyelectrolyte composed of hydrophobic polyimide backbone and hydrophilic sulfonic acid group. H- and Li-type ASPIs exhibited lyotropic liquid crystallinity upon humidification, leading to the high ion conductivity with improved structural periodicity.^{1), 2)} Here, we synthesized a novel ASPI analogue (ASPI-16-Li, Fig. 1) and measured Li ion conductivity, water content, and periodic structure of its thin film. Moreover, the effect of molecular structure of polyimide backbone on physical properties was examined by comparison with ASPI-1-Li. ASPI-16-Li and ASPI-1-Li showed comparable Li ion conductivity and water uptake (Fig. 1), but the difference in the periodicity of the in-plane direction was observed from grazing-incidence X-ray scattering.

Keywords: Li-ion Conduction; Ion-conductive Polymers; Lyotropic Liquid Crystalline Property; Polymer Electrolyte

アルキルスルホン化ポリイミド(ASPI)は疎水性のポリイミド骨格を主鎖に、親水性の高いスルホン酸を側鎖末端にもつ両親媒性高分子電解質である。H型およびLi型のASPIは、溶媒を取り込むことによりリオトロピック液晶性を発現し、含水に伴ってASPIのラメラ構造の周期性が向上することで、高いイオン伝導性を示すことを報告した^{1), 2)}。今回我々は、分子構造とイオン伝導度の相関を検討するため、Fig. 1に示す新規ASPI類似体(ASPI-16-Li)を合成し、スピンコート法により成膜した薄膜のイオン伝導度や組織構造、加えて含水量に伴うそれぞれの変化を評価した。また、位置異性体の酸無水物モノマーを用いたASPI-1-Liと比較し、ポリイミド骨格の分子構造がリチウムイオン伝導性や組織構造に及ぼす影響を検討した。

室温下におけるASPI-16-LiのLiイオン伝導度は 8.6×10^{-13} S/cmであり、含水に伴って増加し、含水量14で最大値 1.4×10^{-2} S/cmを示した(Fig. 1)。ASPI-1-Liも同様の傾向を示したことから、位置異性体を用いた分子構造変化はイオン伝導度に影響しないことが分かった。一方で、斜入射X線散乱から、ASPI-1-Liで観測された基板面内方向のモノマーユニット由来の散乱はASPI-16-Liでは観測されず、分子構造の組織構造への影響を見出した。

1) Y. Ono *et al.*, *Macromolecules*, **2018**, *51*, 3351.

2) S. Ikuta *et al.*, 第72回高分子討論会, **2023**, 3Pc06.

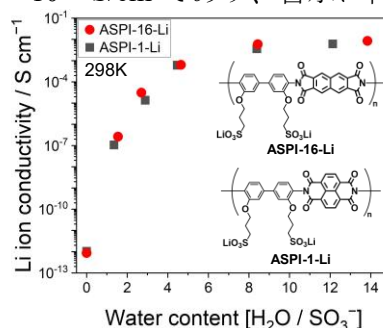


Fig. 1. Li ion conductivity of ASPI-1-Li and ASPI-16-Li.

中性子反射率法を用いたスルホン化ポリイミド薄膜の界面構造

(北陸先端大¹、京大産連本部²、総合科学研究機構³、原子力機構⁴、高エネ機構⁵、信大先鋭材料研⁶、立教大院理⁷、名工大院工⁸) 長尾 祐樹¹・青木 健太郎¹・生田 聖也¹・宮崎 司²・宮田 登³・青木 裕之^{4,5}・Attila Taborosi⁶・古山 通久⁶・永野 修作⁷・山本 勝宏⁸

Interfacial structure of sulfonated polyimide thin film using neutron reflectometry (¹JAIST, ²Kyoto Univ., ³CROSS, ⁴JAEA, ⁵KEK, ⁶Shinshu Univ., ⁷Rikkyo Univ., ⁸Nagoya Inst. Tech.) Yuki Nagao¹, Kentaro Aoki¹, Seiya Ikuta¹, Tsukasa Miyazaki², Noboru Miyata³, Hiroyuki Aoki^{4,5}, Attila Taborosi⁶, Michihisa Koyama⁶, Shusaku Nagano⁷, Katsuhiko Yamamoto⁸

The Li ion exchanged sulfonated polyimide (**1**, Fig. 1) with lyotropic liquid crystallinity, when coated on the cathode material of lithium-ion batteries, enhances the discharge rate performance.¹⁾ Results suggest that at the cathode material interface, concentration overpotential could be suppressed due to the concentrated Li ion at the interface. In this study, to clarify this interfacial structure, ultrathin film of the polymer **1** was spin-coated onto a CaF₂ substrate and its interfacial structure was examined using neutron reflectometry (Fig. 2) and atomic force microscopy. The results revealed that the film density was not uniform in the depth direction, and that an interfacial layer with a thickness of 2 to 5 nm with varying density was necessary on the substrate surface. This different density could be derived by the continuity of the liquid crystalline property.

Keywords : Li-ion Battery; Ion-conductive Polymers; Lyotropic Liquid Crystalline Property; Organized Structure; Universal Neural Network Potential (uNNP)

リオトロピック液晶性を有するリチウム伝導性スルホン化ポリイミド(**1**、図1)は、リチウムイオン電池の正極物質に塗布すると、放電レート特性が向上する。¹⁾ **1** はリチウムイオンの輸率が原理的に1であり、皮膜抵抗および電荷移動抵抗の顕著な低抵抗化が起こることから、正極物質界面において、リチウムイオンの局所濃化による濃度過電圧の抑制が起きていると考えられるが、構造的な情報が乏しい。本研究では、この界面構造を調べるために、**1** をスピコートで CaF₂ 基板上に超薄膜化し、中性子反射率法(図2)および原子間力顕微鏡法を用いて検討を行った。その結果、基板側に密度が異なる 2-5 nm 厚の界面層が存在することがわかった。これは液晶性が有する連続性に起因していると考えられる。

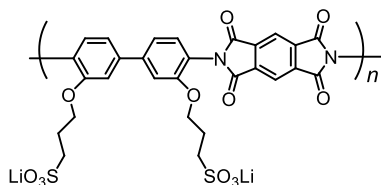


Fig. 1 Structure of Li ion exchanged sulfonated polyimide (**1**).

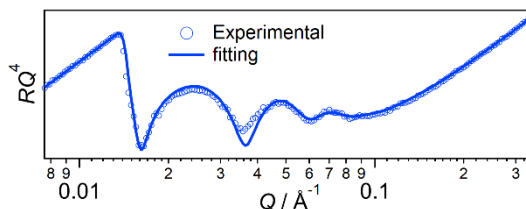


Fig. 2 Neutron reflectivity and fitting results with the two-layer model.

1) Mayeesha Marium, Yuze Yao, Yuki Nagao, Nobuyuki Zettsu、電気化学秋季大会、2G02 (2022).
謝辞 本研究は JST、CREST、JP21466577 の支援を受けた。

水素結合部位を導入したナノグラフェンの自己集合

(広島大院先進理工¹・広島大 WPI-SKCM^{2,2}) ○森口 遥日¹・関谷 亮¹・灰野 岳晴^{1,2}
 Self-assembly of Nanographenes with hydrogen bonding sites (¹*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ²*International Institute of sustainability with Knotted Chiral Meta Matter (WPI-SKCM²)*) ○Haruka Moriguchi,¹ Ryo Sekiya,¹ Takeharu Haino^{1,2}

Non-covalent interactions such as hydrogen bonding and π - π interactions are the driving force for the formation of ordered molecular assemblies. These assemblies are expected to exhibit unique morphologies and functions. Previously, we reported self-assembly of nanographenes driven by interactions between their basal plane.^[1,2] In this study, we developed nanographenes carrying urea-containing organic substituents on the edge (**NG1**) to regulate their supramolecular structures (Fig. 1a).

We observed the assembled structures of **NG1** in benzene using atomic force microscopy (AFM). The uniform supramolecular polymers with a height of 2.48 ± 0.13 nm were observed (Fig. 1b). The formations of these unique structures would be driven by the synergistic effects of π - π interactions and intermolecular NH-O hydrogen bonding.

Keywords : Nanographenes, Self-assembly, graphene, hydrogen bond, gel

水素結合、 π - π 相互作用などに代表される非共有結合性の分子間相互作用は、秩序だった分子集合体形成の駆動力となる。形成された集合体は単体ではみられなかった機能発現が期待されることから近年注目を集めている。当研究室では、黒鉛粉末を酸化分解することで得られるナノグラフェンが、広い π 平面間に働く相互作用を駆動力に自己集合すること報告している。^[1,2]本研究では、指向性のある相互作用である水素結合部位を導入したナノグラフェン(**NG1**)の自己集合の制御による積層構造体の構築を行ったので報告する(Fig. 1a)。

NG1 のベンゼン

ン溶液をマイカ基

盤上にキャストし、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて集合構造の直接観測を行ったところ、高さ 2.48 ± 0.13 nm の比較的均一な集合体の形成が確認された(Fig. 1b)。これは π - π 相互作用と分子間水素結合の相乗効果により複数枚の **NG1** が積層した状態で横方向に分子間で会合した構造体が観測されていると考えられる。当日詳細を報告する。

[1] Ikuya Matsumoto, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 12706-12711.

[2] Haruka Moriguchi, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino, *Small*, **2023**, 19, 2207475.

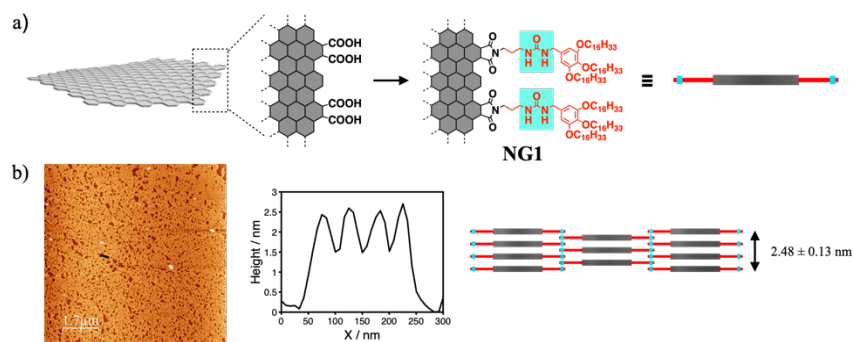


Fig. 1. a) Synthesis of **NG1**. b) AFM image of **NG1** in benzene (3.0×10^{-1} mg/mL).

三層ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた繰り返し湾曲の疲労抑制

(東工大化生研) ○山下 日菜子・岸本 勇勝・久野 恭平・宍戸 厚

Fatigue Suppression in Cyclic Bending Using Tri-layered Polyethylene Terephthalate Films (Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech) ○Hinako Yamashita, Yusho Kishimoto, Kyohei Hisano, Atsushi Shishido

In recent years, the development of flexible devices has garnered significant research interest. Designing substrates for these devices requires controlling surface strain and improving durability against cyclic bending. Amongst various approaches to suppress surface strain, our group has utilized a tri-layered film consisting of two hard layers and a softer intermediate layer between them. This study focused on the cyclic bending behavior of such a tri-layered PET film. We designed a specialized bending fatigue tester to reveal fatigue behavior during cyclic bending. Cyclic bending tests were performed on both monolayer and tri-layered PET films. We evaluated changes in the film's radius of curvature during cyclic bending and investigated the fatigue behavior.

Keywords: Polymer film; Flexible device; Bending; Fatigue

近年、フレキシブルデバイスの研究開発が盛んに行われている¹⁾。基板には高分子フィルムが用いられており、繰り返しの湾曲による基板の疲労破壊に伴いデバイス性能は劣化する。基板設計において、表面ひずみの抑制と繰り返し湾曲に対する耐久性向上は欠かせない^{2,3)}。これまでにわれわれは、ポリエチレンテレフタレート (PET) の中間に柔軟なソフト層を導入した三層フィルムが、表面ひずみを格段に抑制することを見出しているが、繰り返し湾曲については未検討であった。そこで本研究では、PET 三層フィルムの繰り返し湾曲に対する疲労耐久性を評価した。当研究室で設計した疲労試験機を用いて、繰り返し湾曲過程におけるフィルムの形状をリアルタイム解析することにより、湾曲形状の曲率半径を定量的に評価した⁴⁾。

三層フィルムのハード層には膜厚 100 μm の PET フィルムを用いた。また、ソフト層には熱硬化性シリコーンエラストマーを用いて膜厚 50 μm に制御した。湾曲疲労試験では、作製した三層フィルムを 30 mm×40 mm に切り出し試験片とした。繰り返し湾曲を行った結果、膜厚 250 μm の単層フィルムは 12000 回の湾曲で完全に破断したのに対し、三層フィルムは 50000 回の湾曲でも破断しなかった。さらに、単層フィルムよりも三層フィルムの方が、湾曲回数に対する曲率半径の変化が緩やかであった。三層フィルムでは繰り返し湾曲に対する耐久性が向上することを明らかにした。

1) J. H. Koo, D. C. Kim, H. J. Shim, T.-H. Kim, D.-H. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1801834. 2) T.-W. Kim, J.-S. Lee, Y.-C. Kim, B.-J. Kim, *Materials* **2019**, 12, 2490. 3) Y. Zhang, P. Huang, J. Guo, R. Shi, W. Hung, Z. Shi, L. Wu, F. Zang, L. Gao, C. Li, X. Zang, J. Xu, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 2001082. 4) M. Kishino, K. Matsumoto, Y. Kobayashi, R. Taguchi, N. Akamatsu, A. Shishido, *Int. J. Fatigue*. **2023**, 166, 107230. 5) M. Kishino, K. Hisano, Y. Kishimoto, R. Taguchi, A. Shishido, *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127, 14510.

PISA プロセスに基づくアレンのリビング配位ブロック共重合による高分子ナノ構造体の合成と超撥水性表面コーティングへの応用

(東京工業大学物質理工学院) ○Lin Yang・Yidan Cheng・一二三遼祐・富田育義
 Creation of Polymer Nanostructures by Living Coordination Block Copolymerization of Allenes through PISA Process and Their Applications to Superhydrophobic Surface Coatings
 (School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Lin Yang, Yidan Cheng, Ryoyu Hifumi, Ikuyoshi Tomita

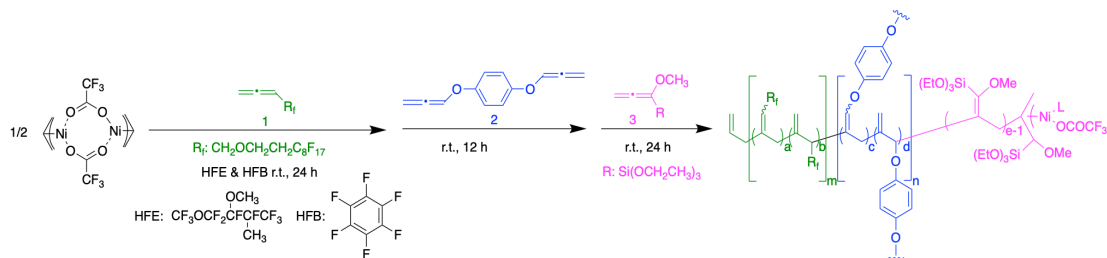
Superhydrophobic coatings have been used widely in a variety of applications, for which the lack of durability of superhydrophobic surfaces is one important issue to overcome. Recently, we have reported the synthesis of cross-linked nanostructured materials with fluororous corona segments by living diblock copolymerization, whose physical coating onto the glass substrate formed a superhydrophobic surface.¹

Herein, superhydrophobic cross-linked polymer nanostructures having perfluoroalkyl segments and silane coupling sites have been created by the living coordination triblock copolymerization of allenes through the polymerization-induced self-assembly process. The polymer nanostructures were subjected to a spray coating onto glass substrates to produce superhydrophobic coatings. The subsequent hydrolysis and condensation of silane coupling sites were performed to alter the surface stability through chemical bond formation. The studies on superhydrophobicity and durability of the surface will also be described.

Keywords : Polymer; Superhydrophobicity; Allene; Nanostructure; Living Polymerization

超撥水性コーティングはさまざまな用途に広く展開されているが、その耐久性の向上は重要な課題である。既に当研究室では、超撥水性コーティングを可能とするジブロックコポリマーからなる架橋ナノ構造体の合成を重合誘起自己組織化(PISA)を伴うアレンのリビング配位ブロック共重合によって合成した¹⁾。

本研究では、パーフルオロアルキルセグメントとシランカップリング部位を有する超撥水性架橋ナノ構造体の合成を行い、得られたポリマーナノ構造体をガラス基板上にスプレーコーティングし、超撥水性コーティングを行った。さらに、その加水分解重縮合により、表面安定性の向上を行う可能性を検討したのであわせて報告する。



1) Y. Cheng, T. Wakiya, R. Hifumi, S. Inagi, I. Tomita, *Polymer*, in press.

ヨウ素末端高分子ドーマントを用いた精密 UV 硬化による階層性マクロ／ミクロ相分離構造の形成

(早大理工) ○麓 穂花・阿部修平・望月 彩音・小柳津 研一・須賀 健雄

Hierarchical Macro-/Microphase-Separated Structure Formation via Controlled UV curing Using Polymer Dormant with C-I Endgroups (Dept of Applied Chem., Waseda Univ.)

○Honoka Fumoto, Shuhei Abe, Ayane Mochizuki, Kenichi Oyaizu, Takeo Suga

Photo-active polymeric dormant with terminal C-I groups were synthesized by iodine-mediated controlled radical polymerization and utilized for controlled UV curing with homopolymers without C-I End-groups. The obtained coating shows a hierarchical structure with macro- and micro-phase separated domains. The domain size was tunable with crosslinking rate and catalytic cycle conditions.

Keywords : *Controlled Radical Polymerization; Photo Curing; Polymeric Dormant; Microphase-separation*

光精密ラジカル重合は、リビングラジカル重合の優位点を有し、さらに光照射のスイッチングにより重合の進行/停止を自在に制御可能である。我々は光解離性の C-I 末端をもつ高分子ドーマントを開始点とした精密重合機構を UV 硬化プロセスに適用(精密 UV 硬化)することで、硬化膜内部に共連続ミクロ相分離を形成することを明らかにしてきた。本研究では、精密 UV 硬化プロセスに高分子ドーマントと同組成で、C-I 末端を持たないホモポリマーも合わせて組み込むことで nm スケールと数百 nm $\sim\mu$ m スケールの相分離構造が共存する階層性構造の形成と、架橋速度や触媒量との相関を明らかにすることを目的とした。

ヨウ素移動型精密ラジカル重合により高分子ドーマント PBA-I ($M_n = 5,500$, $M_w/M_n = 1.13$)、ホモポリマーPBA($M_n = 6,400$, $M_w/M_n = 3.35$)をそれぞれ合成した。得られた多官能高分子ドーマントをアクリルモノマー、架橋剤に溶解し、塗布、精密 UV 硬化し透明な硬化膜を得た。硬化膜の断面 AFM、TEM 観察より、共連続ミクロ相分離構造及びマクロ相分離構造の形成を示した(Figure)。架橋速度と相分離ドメインサイズとの相関を、架橋形成過程から考察する。

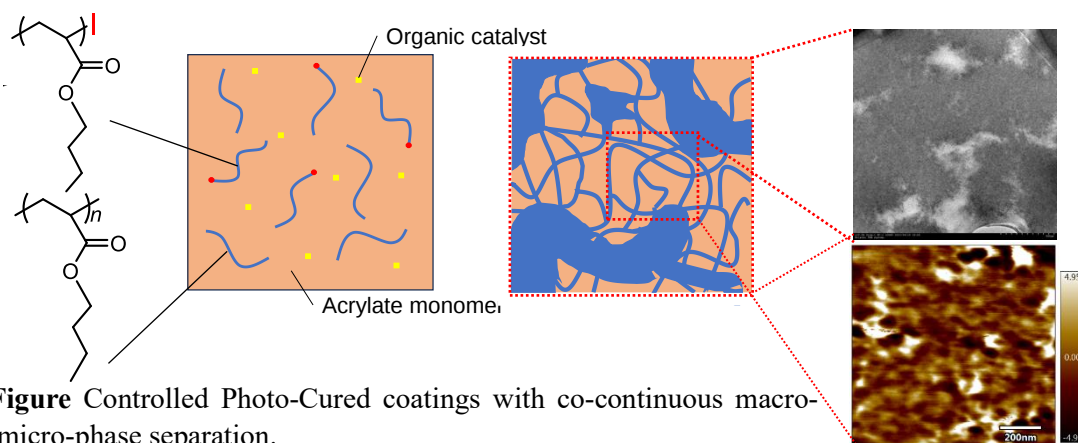


Figure Controlled Photo-Cured coatings with co-continuous macro-/micro-phase separation.

Selective Incorporation of Inorganic Nanoparticles into Bicontinuous Microdomains via Controlled UV-curing

(Department of Applied Chemistry, Waseda University) ○ William Alexander Budiman, Ayane Mochizuki, Kenichi Oyaizu, Takeo Suga

Keywords: Controlled Radical Polymerization; Photopolymerization; Polymeric Dormant; Hybrid Material; Microphase-separation

Photo-controlled radical polymerization using polymer dormants with carbon-iodine (C-I) terminals has enabled the formation of a bicontinuous microphase-separated nanodomain accompanying the formation of block copolymers. An organic-inorganic hybrid cured film consisting of a glycidyl-containing polymer dormant agent (**PGMA-BA-I**) and inorganic particles (zirconia nanoparticles, 20 nm in diameter) were prepared via photopolymerization. The selective distribution of inorganic particles in the epoxy domain with gradient nanostructure was investigated.

PGMA-BA-I ($M_n = 4,700$, $M_w/M_n = 1.22$), synthesized through iodine-mediated controlled radical polymerization, was dissolved in an acrylate monomer, with the addition of zirconia dispersion, was UV-cured with a crosslinker trimethylolpropane and photocatalysts triphenyl phosphine (PPh_3) or 10-phenylphenothiazine (PTH). Cross-sectional transmission electron microscope (TEM) images of the obtained coatings revealed that a gradient nanostructure morphology of zirconia particles within nanodomains was achieved using low equivalent amounts of photocatalyst. The type of photocatalyst (PPh_3 or PTH) was changed and the structures were examined. We revealed the selective incorporation of zirconia nanoparticles within the bicontinuous epoxy domains.

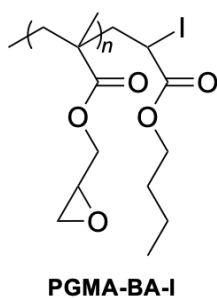


Figure 1. Structure of PGMA-BA-I

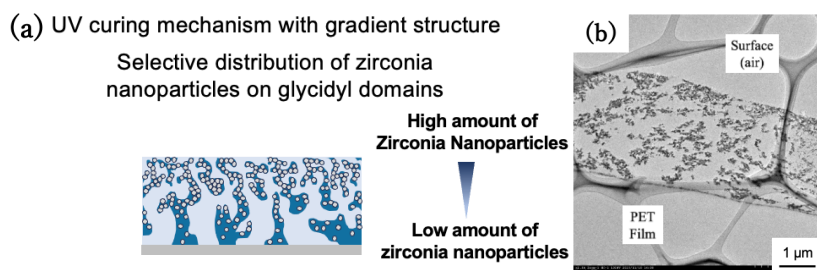


Figure 2. (a) Diagram and (b) cross-sectional TEM phase image of the UV-cured coating with gradient structure.

末端に官能基を導入したテレケリック型ブラシポリマーの設計

(早大理工) ○寺尾 好弘・岸田 龍祐・小柳津 研一・須賀 健雄

Design of Telechelic Brush-type Polymers with Terminal Functional Groups (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*) ○Yoshihiro Terao, Ryusuke KISHIDA, Kenichi OYAIZU, Takeo SUGA

Polymers with dynamic covalent bonding have attracted much attention due to their self-healing, recyclable, shape memory properties. Here we design telechelic polymers with anthracene at both ends for reversible Diels-Alder chain extension reaction. Iodine-mediated controlled radical polymerization from bifunctional monomers gave poly(alkyl acrylate)s with C-I endgroups, and C-I endgroup was further transformed to anthracene moiety by disulfide radical exchange reaction.

Keywords : Brush Polymers, Telechelic Polymer, disulfide, Diels-Alder reaction

動的共有結合を有する高分子は、自己修復性、リサイクル性、形状記憶性などの付与が可能なことから注目を集めている。我々はアントラセン側鎖を有するポリマーをビスナフトキノンで架橋することで、より高温域(~170°C)で解架橋し、リサイクル性の付与を明らかにしている。本研究では、主鎖で連結可能な、両末端にアントラセンを有するテレケリック型ポリマーの合成を目的とした。

二官能開始剤を用いて長鎖アルキルアクリレート ($R = \text{butyl, octyl, dodecyl}$) を光ヨウ素移動型精密重合により重合し、C-I 両末端を有するポリマーへと誘導した ($M_n = 1.8 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.4$)。得られたポリマーを有機触媒存在下、ジスルフィド誘導体の熱ラジカル開裂と組み合わせ、末端変換反応させた。 $^1\text{H-NMR}$ により末端変換を支持した。Diels-Alder 反応による主鎖連結反応についても併せて報告する。

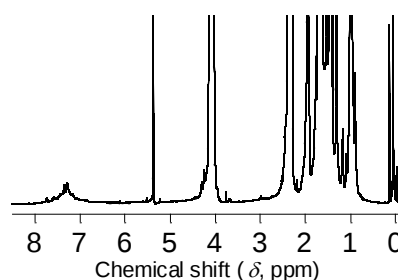
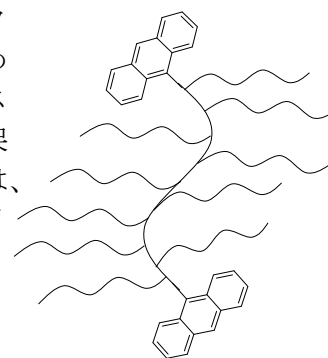
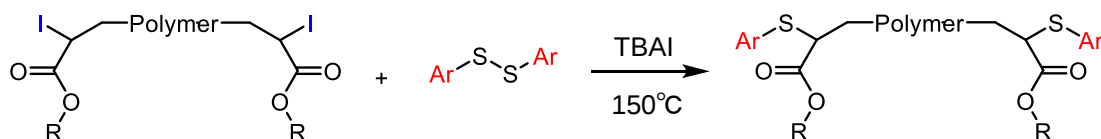


Fig. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polymer After reaction with disulfide in CD_2Cl_2



糖由来ポリカーボネートの添加剤による物性改質およびそのリサイクルシステムの構築

(千葉大工¹・千葉大院工²) ○藤又俊介¹・谷口竜王²・唐津孝²・青木大輔²

Modification of carbohydrate-based aliphatic polycarbonates by additives and its recycle system (¹Faculty of Engineering, Chiba University, ²Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Shunsuke Fujimata,¹ Tatsuo Taniguchi,² Takashi Karatsu,² Daisuke Aoki²

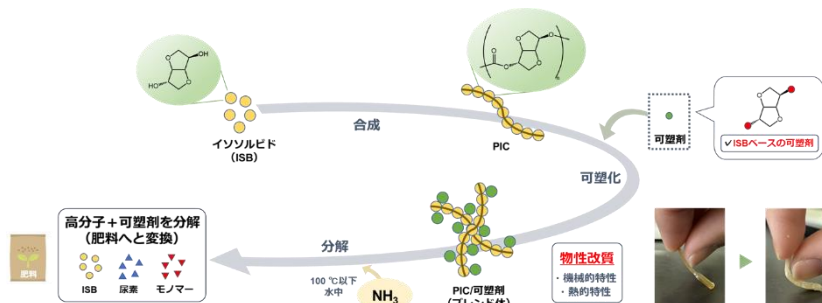
Commodity polymers are now required to be environmentally friendly due to the resource depletion and low recycling rates of plastics, which has promoted the development of circular material systems. To solve the plastic conundrum, we need to develop novel "circular" systems, in which new value is provided to current system.

We have demonstrated a polymer recycling system where polycarbonate made of isosorbide (PIC), a sugar-derived diol, is decomposed into monomers and urea by ammonia water, which can be directly used as the fertilizer after use. In this study, aiming to modify the physical properties of PIC, novel plasticizers which can be decomposed by ammonia water and used as the fertilizer in a similar manner with PIC, were synthesized. The physical properties and recycling characteristics of PICs with the plasticizers were characterized.

Keywords : Recycle; Polycarbonate; Isosorbide; Ammonia; Urea; Fertilizer; Plasticizer

日常生活に欠かせない高分子材料（プラスチック）は、そのほとんどが廃棄されており、材料のリサイクルは非常に低い割合にとどまっている。SDGsが掲げる循環型社会の構築に向けて、プラスチックの処理コストの改善や効率の向上はもちろん、従来のリサイクルプロセスに新たな付加価値を持たせた新しいリサイクルシステムの開発が求められている。

当研究室では、糖由来ジオールであるイソソルビドからなるポリカーボネート（PIC）をアンモニア水によりモノマーと尿素に分解することで、使用後に肥料として利用可能なポリマーのリサイクルシステムについて検討してきた¹⁾。本研究ではPICの物性改質を目指し、アンモニア水で分解可能であり、その分解生成物が肥料として利用可能な可塑剤を合成した。さらに、得られた可塑剤をPICに添加した際の物性評価、リサイクル特性について検討した。



- 1) T. Abe, R. Takashima, T. Kamiya, C. P. Foong, K. Numata, D. Aoki and H. Otsuka, *Green Chem.*, **2021**, 23, 9030.

Design of highly selective PDMS membranes for CO₂ separation

(¹*International Institute for Carbon-neutral Energy Research, Kyushu University*)

○Aleksandar Ataykov,¹ Shigenori Fujikawa¹

Keywords: DFT; PDMS; gas separation membranes; CO₂ separation

We employ density functional theory to investigate the binding interaction between polydimethylsiloxane (PDMS) and CO₂ for application in gas separation membranes.¹ The binding strength has been studied systematically as a function of the monomer conformational rotations in the polymer chain. Our work identified major differences between the CO₂ interaction with the helical conformation and the linear conformation of polydimethylsiloxane polymer chains (Figure 1). We have further estimated dependence between the CO₂ binding strength and the polydimethylsiloxane polymer chain curvature by systematically evaluating the CO₂ binding to cyclic polydimethylsiloxane oligomers. The enhanced CO₂ interaction with helical chains and cyclic oligomers was attributed to cooperative, confinement effects, and local electron density distribution at the Si–O–Si fragments. The binding modes were identified using vibration frequency analysis. We propose computational mutation approach for PDMS modifications which leads to the design of novel polymers with enhanced CO₂ separation properties. We identify a set of rules for the chemical modification based on polymer structure and electronic states. Our work is used as the foundation of a machine learning algorithm for automatized polymer discovery.

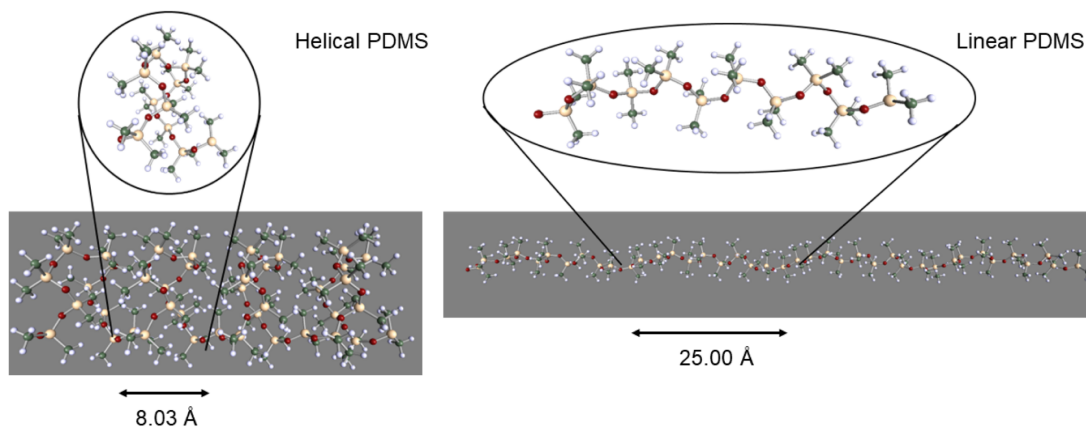


Figure 1: Optimized geometry of helical and linear PDMS.

1) A. Vaishnav, S. Fujikawa, A. Staykov, *Chem. J. Phys. Chem. A* 2023, 127, 4, 876.

ポリオレフィンの強靱化に向けた五員環カーボネート構造の適用可能性の検討

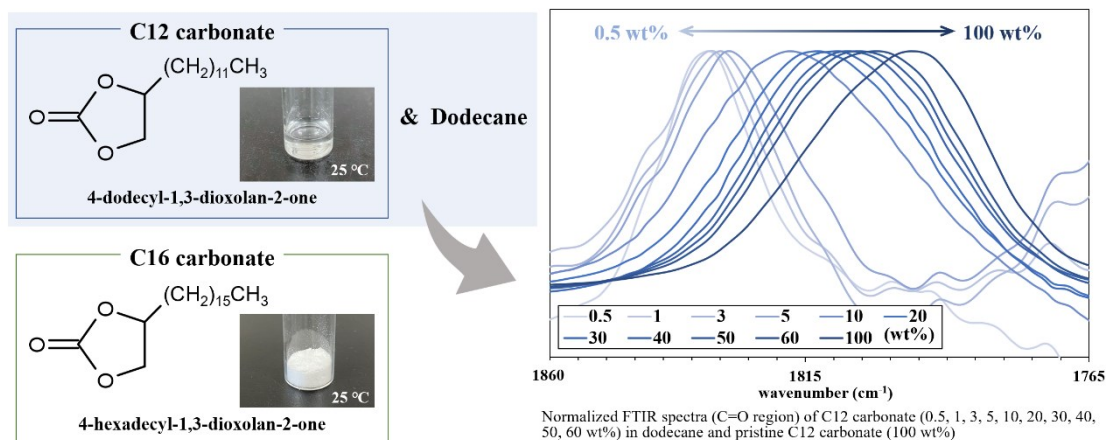
(山形大工¹) ○小泉花夏¹・落合文吾¹

Investigation of applicability of five-membered cyclic carbonate structure for toughening polyolefins (¹*Yamagata University*) ○Hana Koizumi¹, Bungo Ochiai¹

Ionomers are effective in toughening polyolefins by introducing a trace amount of ionic structure to make them ionomers. However, the ionic structures in ionomers reduce insulation and water resistance. To solve this problem, we focused on the cyclic carbonate structure, which is expected to serve as a physical cross-linking point due to strong dipole-dipole interactions. Therefore, we investigated the self-assembly behavior of cyclic carbonates with C12 and 16 long-chain alkyl groups in long-chain alkanes as a model system. Both cyclic carbonate compounds aggregated in the alkanes. The IR spectroscopic analysis showed that the aggregation became stronger in a concentration-dependent manner, and the aggregation existed even at 0.5 wt%. Low concentrations of the carbonates around 1% promoted crystallization of the alkanes. We also report the result of the introduction of the cyclic carbonates into polyethylene based on this model system.

Keywords : Five-membered Cyclic Carbonate; Physical Cross-linking; Dipole-dipole Interaction; Polyolefin; Ionomer

ポリオレフィンを強靱化する手法の一つとして微量のイオン構造を導入してアイオノマーとする方法がある。しかし、アイオノマーはイオン構造であるため絶縁性や耐水性を低下させてしまう。この解決に向け、強い双極子-双極子相互作用によって物理架橋点となることが期待される環状カーボネート構造に着目した。そこで、モデル実験として C12 および 16 の長鎖アルキル基をもつ環状カーボネートの長鎖アルカン中での自己集合挙動を検討した。いずれの環状カーボネート化合物もアルカン中で会合した。IR スペクトルから会合は濃度依存的に強くなることがわかり、0.5 wt% でも会合は存在していた。また、カーボネートが 1% 程度の低濃度で存在するとアルカンの結晶化が促進された。これらのモデル実験の結果をもとに、ポリエチレンに環状カーボネートを添加した際の結果も併せて報告する。



重合性官能基を含むカルボン酸ビスマスポリマーとビニルモノマーの共重合による X 線遮蔽性透明材料

(山形大¹・三菱瓦斯化学²・阪工大³) ○神谷 燎¹・田中 博康²・上田 英輝²・上等和良²・古川 喜久夫²・西村 喜男²・松村 吉将³・落合 文吾¹

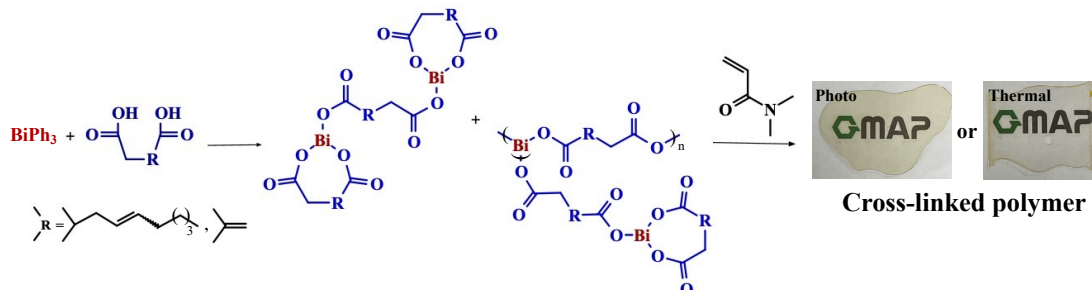
Development of X-ray shielding transparent materials by copolymerization of bismuth carboxylate polymers containing polymerizable functional groups and vinyl monomers (¹Yamagata Univ., ²Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc., ³Osaka Inst. Tech.) ○Ryo Kamiya,¹ Hiroyasu Tanaka,² Hideki Ueda,² Kazuyoshi Uera,² Kikuo Furukawa,² Yoshio Nishimura,² Yoshimasa Matsumura,³ Bungo Ochiai¹

We have previously reported the synthesis of polymers with Bi carboxylate structures by controlling the cycloaddition and intermolecular condensation of BiPh₃ and dicarboxylic acids. In this work, we report the preparation and properties of copolymers of Bi carboxylate polymers bearing itaconate moieties with vinyl monomers. The Bi prepolymers were prepared *in situ* in vinyl monomers, and the mixtures were cured by photo or thermal polymerization. The refractive indice and X-ray shielding properties of the copolymers increased with increasing Bi content, up to $n_D = 1.57$ and 0.82 in Al equivalent, respectively.

Keywords : Bismuth; Organic-inorganic hybrid; Copolymerization; Optical properties; X-ray shielding

ビスマスは安定な元素の中で最も原子量が大いながら多くの化合物が安全で、高い原子屈折や放射線遮蔽性等の重金属特有の性質を活かした材料の設計に有用である。カルボン酸ビスマス構造は、有機基とビスマスの複合化に有効であり¹⁾、我々はこれまでに、BiPh₃ とジカルボン酸の環化縮合と分子間縮合の制御によるカルボン酸ビスマス構造を有するポリマーの合成を報告した²⁾。本発表では、イタコン酸を用いて得た重合性ポリマーとビニルモノマーとの共重合体の合成と特性を報告する。

ビニルモノマーを溶媒としてビスマスポリマーを系中で合成し、光または熱重合で硬化フィルムを得た。フィルムの透明性は良好で、589 nm での透過率は約 90%だった。X 線遮蔽性を評価したところ、Bi 含有量が増加するにつれて向上し、Al 当量での最大値は 0.82 であった。屈折率(n_D)も同様に Bi 量とともに向上し、Bi 非含有での 1.52 に対して、Bi 含有量が 31wt%では 1.57 となった。



¹ B. Ochiai, *et al.*, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3, 4419. ² R. Kamiya, *et al.*, *Polym. Prep. Jpn.*, **2023**, 72, 1Pc019.