

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

📅 Fri. Mar 28, 2025 1:00 PM - 3:10 PM JST | Fri. Mar 28, 2025 4:00 AM - 6:10 AM UTC 🏢 [F]2501(2501, Bldg. 2, Area 4 [5F])

[[F]2501-3pm] 18. Polymer

Chair: Shizuka Anan, Nobuo Murase

🇯🇵 Japanese

1:00 PM - 1:10 PM JST | 4:00 AM - 4:10 AM UTC

[[F]2501-3pm-01]

Ion conductivity and organized structure of a novel sulfonated polyimide using fluorine-containing diphthalic anhydride

○HAOTIAN FENG¹, Kentaro Aoki¹, Nobuyuki Zettsu², Yuki Nagao¹ (1. JAIST, 2. Inst. For Aqua-Regeneration, Shinshu Univ.)

🇯🇵 Japanese

1:10 PM - 1:20 PM JST | 4:10 AM - 4:20 AM UTC

[[F]2501-3pm-02]

Anisotropically transformable gels reflecting anisotropic interpenetrating structure of isorecticular metal-organic frameworks

○Sosuke Kamiura¹, Shizuka Anan¹, Kenta Kokado¹ (1. Fac. Eng., Toyota Technol. Inst.)

🇯🇵 Japanese

1:20 PM - 1:30 PM JST | 4:20 AM - 4:30 AM UTC

[[F]2501-3pm-03]

Synthesis of topological gels using 3-dimensional mesh-like structures of poly(*N*-isopropylacrylamide)○KOYA ICHIKAWA¹, Ken-ichiro Mizuguchi¹, Yamato Fujita¹, Nobuo Murase², Yuichi Ohya^{1,3} (1. Fac. of Chem. Mater. & Bioeng., Kansai Univ., 2. ORDIST, Kansai Univ., 3. KUMP-RC, Kansai Univ.)

🇯🇵 Japanese

1:30 PM - 1:40 PM JST | 4:30 AM - 4:40 AM UTC

[[F]2501-3pm-04]

Development of N-alkylated nylon degradable by chemical stimuli

○Shintaro Tsuchisaki¹, Masanori Miyoshi², Akari Sugano², Keitaro Matsuoka^{2,3}, Kazuki Sada^{2,3} (1. Sch. of Sci., Hokkaido Univ., 2. Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ., 3. Fac. of Sci., Hokkaido Univ.)

🇯🇵 Japanese

1:40 PM - 1:50 PM JST | 4:40 AM - 4:50 AM UTC

[[F]2501-3pm-05]

Elucidation of UCST/LCST phase separation switching of hydrogen bonding polymers in binary mixed solvents

○Kazuki Sada^{1,2}, Koki Takasu^{1,2}, Inaba Natsuki¹, Matsuoka Keitaro^{1,2}, Takuro Tsutsumi^{1,2} (1. Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ., 2. Fac. of Sci., Hokkaido Univ.)

🇯🇵 Japanese

1:50 PM - 2:00 PM JST | 4:50 AM - 5:00 AM UTC

[[F]2501-3pm-06]

Graded Nanosdomain Formation via Controlled UV curing in Combination with Polymer Additives and Nanoparticles

○Chinatsu Takei¹, Honoka Fumoto¹, Kenichi Oyaizu¹, Takeo Suga¹ (1. Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.)

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

Break

◆ Japanese

2:10 PM - 2:20 PM JST | 5:10 AM - 5:20 AM UTC

[[F]2501-3pm-07]

Tuning Interfacial Properties of Copolymers Bearing Poly(phenylene sulfide) and Catechol-containing Units: Their Structure-Adhesiveness Relationships

○Yugo Tosaki¹, Yuki Yoshida¹, Seigo Watanabe², Kenichi Oyaizu¹ (1. Dept. of Applied Chem., Waseda Univ., 2. Res. Inst. of Sci. and Eng., Waseda Univ.)

◆ Japanese

2:20 PM - 2:30 PM JST | 5:20 AM - 5:30 AM UTC

[[F]2501-3pm-08]

Investigation of Side Chains in Self-Doped PEDOT with Phosphonic Acid Moieties

○Yuta Otake¹, Toru Amaya¹ (1. Nagoya City University)

◆ Japanese

2:30 PM - 2:40 PM JST | 5:30 AM - 5:40 AM UTC

[[F]2501-3pm-09]

Effect of crystallinity on hydrogen evolution in organic semiconductor nanoparticle photocatalysts

○Anji Nakahara¹, Tsubasa Miki¹, Itaru Osaka¹ (1. Hiroshima University)

◆ Japanese

2:40 PM - 2:50 PM JST | 5:40 AM - 5:50 AM UTC

[[F]2501-3pm-10]

Marine biodegradable polyester using endospores

○Tomoya Suzuki¹, Miwa Suzuki², Yuya Tachibana^{1,2}, Ken-ichi Kasuya^{1,2} (1. Gunma University, 2. Gunma University Center for Food Science and Wellness)

◆ Japanese

2:50 PM - 3:00 PM JST | 5:50 AM - 6:00 AM UTC

[[F]2501-3pm-11]

Synthesis of hydrophilic acetone-substituted polymers and their application to hydrogen storage materials

○Moe EMORI¹, Tomoki OURA¹, Hiroyuki ODAKI¹, Kenichi OYAIZU¹ (1. Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.)

◆ Japanese

3:00 PM - 3:10 PM JST | 6:00 AM - 6:10 AM UTC

[[F]2501-3pm-12]

Construction of Thermal Conductive Film Composed of Nanosheet-Shaped Cello-Oligosaccharide Crystals

○Hiroto Maruyama¹, Yuuki Hata¹, Mitsuo Hara², Toshiki Sawada¹, Takeshi Serizawa¹ (1. School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo, 2. Faculty of Engineering and Design, Kagawa University)

フッ素含有ジフタル酸無水物を用いた新規スルホン化ポリイミドのイオン伝導度と組織構造

(北陸先端大¹・信大アクア・リジェネレーション機構²) ○Feng Haotian¹・青木健太郎¹・是津信行²・長尾祐樹¹

Ion conductivity and organized structure of a novel sulfonated polyimide using fluorine-containing diphthalic anhydride (¹*Japan Advanced Institute of Science and Technology*, ²*Institute for Aqua-Regeneration, Shinshu University*) ○Haotian Feng,¹ Kentaro Aoki,¹ Nobuyuki Zettsu,² Yuki Nagao¹

Alkyl sulfonated polyimides form a lamellar structure derived from their lyotropic liquid crystallinities, leading to the high ionic conductivity under high humidity.¹ Inspired by the introduction of fluorine to improve the heat, oxidation, and chemical resistance of polymers,² in this study we synthesized a new lithium-ion conductive alkyl sulfonated polyimide (**1**, Figure 1) and investigated its physical properties. AC impedance spectroscopy of *ca.* 500 nm thickness thin film of **1** revealed that the lithium-ion conductivity improved with humidification, reaching on the order of 10^{-2} S/cm at 298 K and 95% relative humidity (Figure 2). Furthermore, from variable-humidity grazing incidence X-ray scattering measurements, we found that an isotropic scattering was observed at a relative humidity of 70% or higher, and that this scattering intensity increased with humidification (Figure 3).

アルキルスルホン化ポリイミド(ASPI)はリオトロピック液晶性に起因したラメラ構造を形成し、高湿度下で高いイオン伝導性を示すことが報告されている。¹ また、フッ素原子をポリマー骨格に導入することで耐熱性・耐酸化性・耐薬品性が向上することが報告されている。² 今回我々は、フッ素含有ジフタル酸無水物を用いた新規リチウムイオン伝導性アルキルスルホン化ポリイミド(**1**, Figure 1)を合成し、その物性を評価した。

1 の膜厚約 500 nm の薄膜に対する交流インピーダンス測定の結果、加湿に伴ってイオン伝導度が向上し、298 K および相対湿度(RH) 95% の条件で 10^{-2} S/cm に達するリチウムイオン伝導性を示した(Figure 2)。さらに、湿度可変斜入射 X 線散乱(GIXRS)測定の結果、相対湿度 70% 以上で等方的散乱を示し、この散乱強度は加湿に伴って増大することを見出した(Figure 3)。

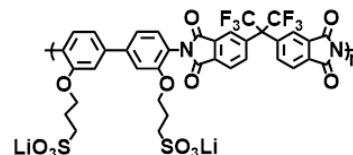


Figure 1. **1** の構造式

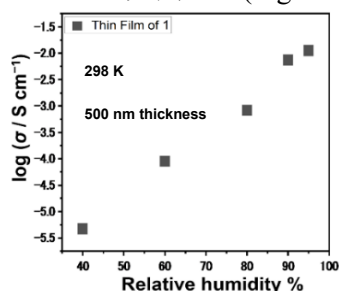


Figure 2. **1** 薄膜のイオン伝導度

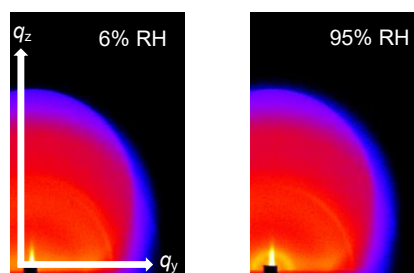


Figure 3. **1** 薄膜の 2 次元 GIXRS 画像

- 1) T. Honbo *et al.*, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **6**, 13217 (2024).
- 2) 上田充, フッ素系モノマーの重合と機能, 高分子, 41 巻 11 月号(1992).

等網目状金属有機構造体の異方的な相互貫入構造を反映した異方変形ゲル

(豊田工大院工¹・豊田工大工²) ○上浦 聡介¹・阿南 静佳²・小門 憲太²

Anisotropically transformable gels reflecting anisotropic interpenetrating structure of isorecticular metal-organic frameworks (¹Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute, ²Faculty of Engineering, Toyota Technological Institute) ○Sosuke Kamiura,¹ Shizuka Anan,² Kenta Kokado²

Recently, anisotropically transformable materials have been attracting much attention for artificial muscles. Our group reported anisotropic transformable gels through crystal cross-linking of metal-organic frameworks (MOFs) with anisotropic arrangement of two types of organic ligands. Crystal cross-linking is a method to synthesize polymer gels which reflect the regularity of organic ligands immobilized in MOFs. In this research, we synthesized polymer gels by crystal cross-linking of an isorecticular MOF composed of one type of organic ligand which has anisotropic interpenetrating arrangement. The resulting polymer gels transformed anisotropically.

Keywords : Anisotropic transformation; Polymer gel; Metal-organic framework; Crystal cross-linking method; Interpenetrating structure

近年、生体の筋肉組織を工学的に模倣するという観点から異方変形材料に関する研究が広く行われている。当研究室では金属有機構造体 (MOF) に対する結晶架橋による異方変形ゲルを報告している¹。結晶架橋法とは、MOF 中に固定された有機配位子の配列を反映した高分子ゲルを合成する方法である。有機配位子を結晶構造を保ったまま架橋し、加水分解することで、配位子の配列を反映した高分子ゲルが得られる。これまでに結晶架橋法による異方変形ゲルの作製には 2 種類の有機配位子が異方的に配列した MOF を用いてきたが、本研究では、1 種類の配位子からなり、相互貫入位置に異方性を有する MOF を用いて高分子ゲルを合成した。ジアジドメチル化ビフェニルジカルボン酸 (Azbpdc) と Zn^{2+} から AzIRMOF-9² を合成し、アルキニル基を 3 点有する CN3 を用いた架橋反応後に酸性溶液中での加水分解を行った (Figure 1a) ところ、高分子ゲルへと転化する過程で長さと角度が異方的に変化した (Figure 1b)。

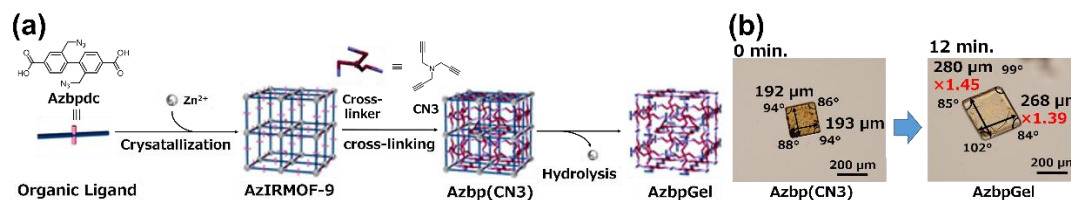


Figure 1. (a) Synthesis of anisotropically transformable gels by crystal cross-linking of AzIRMOF-9.

(b) Microscopic images of the anisotropic transformation of Azbp(CN3) to AzbpGel.

1) Ishiwata, T.; Kokado, K.; Sada, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 2608.

2) Ishiwata, T.; Michibata, A.; Kokado, K.; Ferlay, S.; Hosseini, M. W.; Sada, K. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 1437.

Poly(*N*-isopropylacrylamide)を構成種とする三次元網目構造体を用いたトポロジカルゲルの合成

(関西大化学生命工¹・関西大 ORDIST²・関西大 KUMP-RC³) ○市川 航也¹・水口 拳一郎¹・藤田 大和¹・村瀬 敦郎²・大矢 裕一^{1,3}

Synthesis of Topological Gels Using 3-Dimensional Mesh-Like Structures Consisting of Poly(*N*-isopropylacrylamide) (¹ Faculty of Chemistry Materials and Bioengineering, Kansai University, ²ORDIST, Kansai University, ³KUMP-RC, Kansai University) ○Koya Ichikawa,¹ Yamato Fujita,¹ Nobuo Murase,² Yuichi Ohya^{1,3}

In this study, we have synthesized a topological hydrogel using water-soluble 3-dimensional (3D) mesh-like structures (molecular nets, MNs) consisting of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) with ultra-high-molecular-weight as physically restrictive cross-linking. Recently, we synthesized soluble 3D mesh-like MNs using 4-arm PEG derivatives (4-arm PEG-NH₂ and 4-arm PEG-OSu). Then, we succeeded in synthesizing topological gels by polymerizing a second monomer (NIPAAm) in the presence of MN (penetrate polymerization). The topological gels (MN gels) with movable cross-links showed unique physical properties. One of the advantages of this preparative method is that monomers for MN and 2nd monomer can be almost freely selected. In this study, we chose temperature-responsive PNIPAAm for synthesizing MN (PNIPAAm-Net) and synthesized a topological gel (NP-MN gel) using the obtained PNIPAAm-Net and penetrating polymerization of *N,N*-dimethylacrylamide. The PNIPAAm-Net can shrink upon heating above its lower-critical solution temperature (LCST), making the physical constraint of cross-links stronger, and the obtained NP-MN gel is expected to show a drastic change in the mechanical properties in response to temperature increase.

Keywords : Topological Gel; Molecular Net; Poly(*N*-isopropylacrylamide); Lower Critical Solution Temperature

本研究では, poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)からなる水溶性の超高分子量三次元網目構造体(分子ネット, MN)を物理的拘束による架橋点としたトポロジカルな構造のヒドロゲルを合成した。近年我々は, 互いに反応する末端官能基を持つ四分岐 PEG 誘導体(4-arm PEG-NH₂, 4-arm PEG-OSu)の縮合反応により溶媒に可溶な超高分子量三次元網目構造体(MN) (PEG Net)を作製し, MN 存在下で 2nd モノマーを重合することにより(縫込み重合)により, MN による物理的拘束が架橋構造となったトポロジカルゲル (MN gel)の作成に成功した¹⁾。得られた可動的な架橋構造を有する MN gel は特徴的な物性を示した。この MN gel の作成方法の利点は, MN や重合する 2nd モノマーの種類をほぼ自由に選択可能であることである。そこで本研究では, 温度応答性を示す PNIPAAm を用いて MN (PNIPAAm-Net)を合成し, 得られた PNIPAAm-Net を用いて *N,N*-dimethylacrylamide の縫込み重合を行うことにより, トポロジカルゲル (NP-MN gel)の作製を試みた。得られる NP-MN gel は, PNIPAAm の下限臨界溶解温度 (LCST)以上に加熱すると, PNIPAAm-Net が収縮して架橋点の物理的拘束がより強固になり, 力学特性が温度により劇的に変化するゲルになると期待される。

1) Y. Ohya *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202317045.

化学的刺激により分解可能な N-アルキル化ナイロンの開発

(北大理¹・北大院総化²・北大院理³) ○土崎 真大朗¹・三好 正範²・菅野 明梨²・松岡慶太郎^{2,3}・佐田和己^{2,3}

Development of N-alkylated nylon degradable by chemical stimuli (¹*Sch. of Sci., Hokkaido Univ.*, ²*Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.*, ³*Fac. of Sci., Hokkaido Univ.*)

○ Shintaro Tsuchisaki,¹ Masanori Miyoshi,² Akari Sugano,² Keitaro Matsuoka,^{2,3} Kazuki Sada,^{2,3}

In recent years, degradable polymers with cleavable functional groups into the main chain have been attracting attention in consideration of environmental pollution and ecological impact. We recently reported *N*-alkylated nylon as a novel class of hydrophilic polymers, which is prepared by polycondensation of diamine and dicarboxylic acid derivative monomers. By tuning the hydrophilic/hydrophobic balance of *N*-alkylated nylons, we achieved LCST-type phase separation in water. In addition, on-demand degradation of the polymer under the acidic conditions was accomplished via the hydrolysis of the amide group in the main chain.

In this study, we report the development of *N*-alkylated nylons containing a disulfide bond enabling dual degradability of the polymer chain by a reducing agent or an acidic aqueous solution as chemical stimuli. We prepared the polymer by the polycondensation of 3,3-dithiodipropionic acid and *N,N'*-dimethylethylenediamine, and the cleavage of the main chain was observed under the reductive conditions. However, this polymer was practically soluble in water due to increased hydrophobicity of S-S bond in the polymer chain. Then, we adjusted the hydrophilic/hydrophobic balance of the polymer required for LCST phase separation by copolymerizing with a dicarboxylic acid having an ether bond, a hydrophilic functional group, and the LCST-type phase separation in water was achieved.

Keywords : Nylon; Thermo-responsive polymer; Disulfide bond; Reductive degradation; LCST

近年、環境汚染や生態系への影響を考慮し、主鎖に切断可能な官能基を導入した分解性高分子が注目されている。当研究室では新規な高分子ライブラリーとして、*N*-アルキル化ナイロンを報告している。*N*-アルキル化ナイロンは第二級ジアミンとジカルボン酸誘導体から重縮合によって合成されるため、モノマーを変化させることで親水性のバランスを自在に調整でき、LCST 型温度応答性を発現する。また、酸性条件下において主鎖のアミド基の加水分解により、モノマーへの分解が可能である。

本研究では、還元的な条件で分解可能な S-S 結合を有するジカルボン酸とジアミンを用いることで、還元剤と酸性水溶液を化学刺激としたデュアル分解制御が可能な *N*-アルキル化ナイロンを開発した (Figure 1)。

S-S 結合を導入した *N*-アルキル化ナイロンを重縮合により合成し、還元的条件下で反応させたところ、主鎖の分解が確認された。しかし、水溶性を検討したところ、S-S 結合をもつ高分子は対応する *N*-アルキル化ナイロンと比べて、水溶性が著しく低下することが明らかとなった。そこで親水性のエーテルを有すジカルボン酸との共重合により、親水/疎水のバランスを調整した結果、水中で LCST 型温度応答性の発現を実現した。

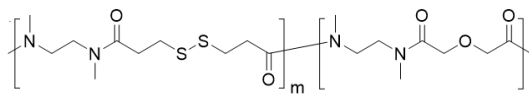


Figure 1 Molecular design this work

混合溶媒を用いた水素結合性高分子の UCST/LCST 相分離スイッチングの解明

(北大院理¹・北大院総化²) ○佐田 和己^{1,2}・鷹栖 光希²・稲葉 奈月²・松岡 慶太郎^{1,2}・堤 拓朗^{1,2}

Elucidation of UCST/LCST phase separation switching of hydrogen bonding polymers in binary mixed solvents (¹*Faculty of Science, and* ²*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*) ○Kazuki Sada^{1,2}, Koki Takasu², Natsuki Inaba², Keitaro Matsuoka^{1,2}, Takuro Tsutsumi^{1,2}

In this presentation, we demonstrate the switching of UCST/LCST phase separations of poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) in binary solvent mixtures of alcohols and less-polar organic solvents by varying the mixing ratios. The phase diagram revealed that UCST-type phase separation occurred at higher mixing ratios, while LCST-type separation occurred at lower. These phenomena arise from the formation and dissociation of hydrogen bonds between the hydroxyl groups of PHEMA and the alcohol in the solvent mixtures, as well as the cosolvent effect. We further investigated molecular dynamics simulations of PHEMA in the solvent mixtures to analyze the interactions between them.

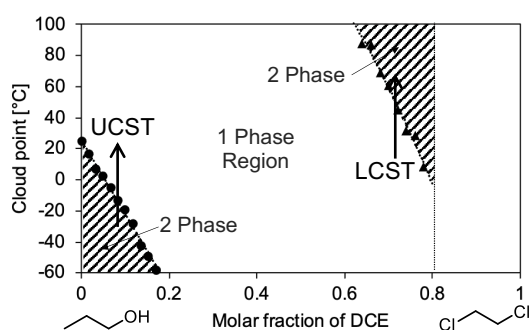
Keywords : *thermo-responsive polymers, lower critical solution temperature, upper critical solution temperature, mixed solvent, co-solvency*

PHEMA (ポリ(メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル)) は水酸基をもつ非イオン性親水性高分子として、広く研究されてきた。われわれはこの高分子が低極性溶媒とアルコールとの混合溶媒中で下限臨界共溶温度(LCST)型相分離を示すことを報告している[1]。本発表ではアルコールを水素結合性良溶媒とし、様々な溶媒との混合における PHEMA の相分離挙動を報告する。溶媒の組み合わせと混合比率に依存した UCST/LCST 相分離のスイッチングに注視し、実験と MD シミュレーションの結果からこの現象の解明を目指す。

混合溶媒を用いて PHEMA 溶液を調製し、その混合比率を変化させ、-60~100 °C の温度領域において、相分離を網羅的に検討した。アルコールと低極性溶媒の混合系では、アルコールの混合比率が大きい場合、UCST 型相分離が生じ、低極性溶媒の混合比率が大きい場合、LCST 型

相分離が生じた。混合比率による相分離の方向性の逆転である。中間の混合比率では完全溶解領域が存在し、共溶媒効果が確認された。PHEMA の水酸基と溶媒のアルコールの水素結合の形成と解離により生じたものと考えられる。

1) Inaba, N. *et al.*, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2023**, 8, 79; *Polym. Chem.* **2024**, 15, 2354,



精密 UV 硬化時における添加ポリマー・ナノ粒子のドメイン選択配置と傾斜構造の形成

(早大理工) ○武井 千夏・麓 穂花・小柳津 研一・須賀 健雄

Graded Nanosdomain Formation via Controlled UV curing in Combination with Polymer Additives and Nanoparticles (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*)

○Chinatsu Takei, Honoka Fumoto, Kenichi Oyaizu, Takeo Suga

Photo-active polymer dormant with terminal C-I groups was synthesized by iodine-mediated controlled radical polymerization. Both the obtained polymer dormant and the corresponding homopolymer without C-I endgroup were applied to controlled UV curing to form a nanostructured coating with the graded composition distribution. Inorganic nanoparticles were also utilized to prepare an organic-inorganic hybrid coating with a gradient structure.

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

光精密ラジカル重合は、光照射の On/Off により重合の進行/停止を制御できる。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)し、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を合わせて組み込むことで、膜厚方向に傾斜分布を持った相分離構造を形成できることを明らかにしてきた。本研究では、ホモポリマーと無機ナノ粒子を添加し、精密 UV 硬化プロセスを適用することで硬化膜内部に傾斜配置させ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 ($M_n = 4,400$, $M_w/M_n = 1.15$)、ホモポリマー PBA ($M_n = 6,900$, $M_w/M_n = 1.96$) をそれぞれ合成した。これらを多官能アクリレートモノマーに溶解し、触媒及びジルコニア分散液を加えた塗工液を精密 UV 硬化して、有機-無機ハイブリット硬化膜を得た。硬化膜の断面 TEM 観察より、粒子が硬化膜内で選択的に配置され傾斜分布した(Figure)。

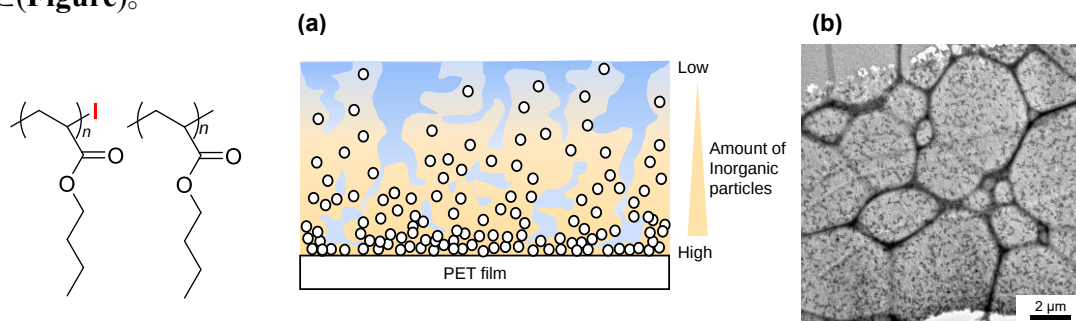


Figure. Photo-cured hybrid coating with graded nanostructure.

ポリ(フェニレンスルフィド)誘導体とカテコール含有ポリマーとの共重合による表面特性制御: 分子構造と接着性の相関

(早大理工) ○戸崎 祐吾・吉田 有希・渡辺 清瑚・小柳津 研一

Tuning Interfacial Properties of Copolymers Bearing Poly(phenylene sulfide) and Catechol-containing Units: Their Structure-Adhesiveness Relationships (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*) ○Yugo Tosaki, Yuki Yoshida, Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu

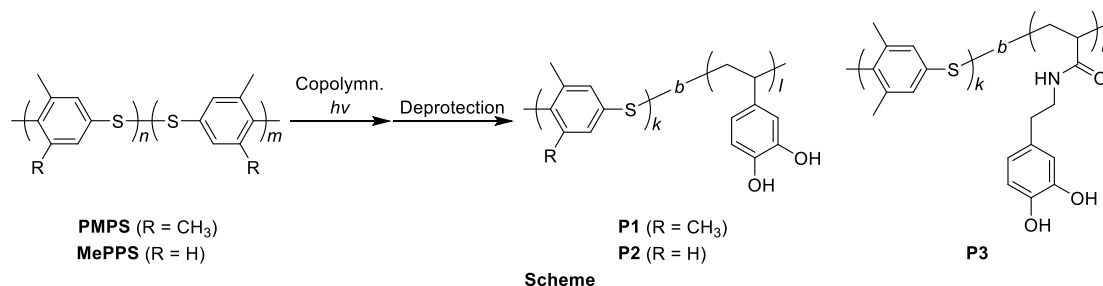
Poly(phenylene sulfide) (PPS) and its derivatives were synthesized through the oxidative polymerization of diphenyl disulfide. Based on their reactive side chains and interchain disulfide bonds, post-polymerization modification of PPS derivatives enables facile chemical modification for diverse application.¹⁾ In this study, several methyl-substituted PPS were copolymerized with catechol-containing vinyl monomers to adjust surface properties including adhesiveness.

Block copolymers **P1-P3** consisting of the methyl-substituted PPS and either poly(4-vinyl catechol) (**PVCa**) or poly(dopamine acrylamide) (**PDA**) units were synthesized by the photoradical copolymerization from the terminus of PPS derivatives, following the side-chain deprotection (**Scheme**). The cross-cut and tensile tests demonstrated good adhesiveness of the block copolymers to various hydrophilic substrate surfaces. Relationships between the copolymer structure and the adhesive properties will also be discussed.

Keywords : Block Copolymer; Poly(phenylene sulfide); Catechol; Adhesion

ポリ(フェニレンスルフィド)(PPS) およびその誘導体は、主鎖内ジスルフィドや反応性の側鎖を有することから、種々の機能付与に向けた化学修飾が可能である¹⁾。本研究では PPS 誘導体の表面特性制御に向けて、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンスルフィド) (**PMPS**) およびポリ(2-メチル-1,4-フェニレンスルフィド) (**MePPS**) とカテコール含有ビニルモノマーを共重合させ、それらの接着特性を調査した。

PPS 誘導体末端からの鎖延長反応による共重合と、続く側鎖の脱保護反応により、ポリ(4-ビニルカテコール) (**PVCa**) およびポリ(ドーパミンアクリルアミド) (**PDA**) とのブロック共重合体 **P1-P3** を合成した (**Scheme**)。基盤目試験および引張試験の結果、ブロック共重合体は親水性の基板表面に良好に接着した。当日はブロック共重合体の分子構造と接着性の相関について議論する。



1) S. Watanabe, K. Oyaizu, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 4495.

ホスホン酸部位を有する自己ドーピング型 PEDOT における側鎖の検討

(名古屋市立大学大学院) ○大竹 裕太・雨夜 徹

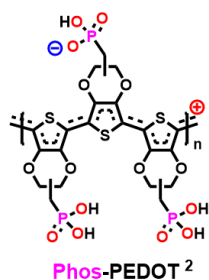
Investigation of Side Chains in Self-Doped PEDOT with Phosphonic Acid Moieties (*Graduate School of Science, Nagoya City University*) ○Yuta Otake, Toru Amaya

Conductive polymers are critical for next-generation electronics. A significant issue in conventional conductive polymers is substrate corrosion caused by sulfonic acid groups. To address this, we have designed and developed phosphonic acid-functionalized conductive polymers,¹ especially poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) derivatives, achieving a remarkable conductivity of 130 S/cm (**Figure 1a**).² In this context, we investigated the effects of side chains with phosphonic acid moieties on the PEDOT backbone to optimize material properties and report our findings herein (**Figure 1b**).

Keywords : Conductive polymers; Self-doping; Poly(3,4-ethylenedioxythiophene); Polythiophene; Phosphonic acid

導電性高分子は次世代のエレクトロニクスを支える重要な材料である。特に自己ドーピング型導電性高分子は、外部ドーパントを必要とせず、導電性と水溶性を両立できるため、環境負荷の低減やプロセス簡略化の観点からも極めて有望である。当研究室では、スルホン酸を有する自己ドーピング型導電性高分子が抱える基板腐食の問題に対処するため、スルホン酸と比較して穏和な酸であるホスホン酸を導入した自己ドーピング型導電性高分子を開発してきた^{1,2}。特に、Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 骨格を有するPhos-PEDOTは高い導電率(130 S/cm)を示した(**Figure 1a**)²。本研究ではさらなる高機能化を目指し、PEDOT骨格における側鎖構造の検討を行ったので報告する(**Figure 1b**)。

(a) Previous Work



(b) This Work

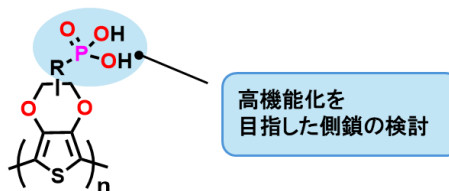


Figure 1. (a)当研究室の過去の研究² **(b)**本研究

1) Amaya, T.; Hirao, T. *Kobunshi Ronbunshu* **2017**, 74, 473.

2) Kiriya, K.; Daijo, M.; Tsuchiya, K.; Hatai, T.; Hirao, T.; Amaya, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 1228.

・有機半導体ナノ粒子光触媒における結晶性が水素発生に及ぼす影響

(1. 広大) ○中原 吾心¹・三木江 翼¹・尾坂 格¹

Effect of crystallinity on hydrogen evolution in organic semiconductor nanoparticle photocatalysts (1. Hiroshima University) ○Anji Nakahara¹, Tsubasa Mikie¹, Itaru Osaka¹

Nanoparticle photocatalysts based on p/n organic semiconductor heterojunction systems, which are used for the photoactive layer of organic photovoltaics (OPVs), have attracted much attention due to their capability of both efficient charge separation and absorbing visible to near-infrared light.¹ We have developed numbers of semiconducting polymers for highly-efficient OPVs.² In this study, we fabricated two polymer/fullerene nanoparticles using crystalline and less crystalline semiconducting polymers for photocatalytic hydrogen evolution. Interestingly, although both nanoparticles showed a similar absorption range, nanoparticles based on crystalline polymers exhibited a higher hydrogen evolution rate than those based on a near-amorphous polymer (Figure 1). We discuss in detail the difference in photocatalytic activity between the two nanoparticles based on their structures and properties.

Keywords : Organic photocatalysts ; Semiconducting polymers ; Water splitting ; Hydrogen evolution

有機薄膜太陽電池 (OPV) の活性層として用いられる p 型および n 型半導体材料から成る p/n ヘテロ接合ナノ粒子光触媒は、可視近赤外光を利用できるため、従来の無機水素発生用光触媒に比べて高い水素発生量を示すことが報告されている¹⁾。当研究グループでは、これまで、OPV の高効率化を目指して強い分子間相互作用を示す半導体ポリマー (結晶性ポリマー)

を開発している²⁾。そこで本研究では、フラーレン型 OPV において高効率を示す結晶性ポリマー **PTNT2T** と、同様の吸収スペクトルを持つ低結晶性ポリマー **PTB7-Th** を用いたナノ粒子光触媒をそれぞれ作製し、ポリマーの結晶性が光触媒活性に及ぼす影響を調査した (図 1)。その結果、**PTNT2T** を用いたナノ粒子は、**PTB7-Th** を用いたナノ粒子に比べて 2 倍以上高い水素生成量を示した。当日の講演では、ナノ粒子の構造—物性—水素生成量の相関について議論する予定である。

[1] J. Kosco *et al*, *Nat. Mater.* **2020**, 19, 559. [2] I. Osaka *et al*, *Nat. Photon.* **2015**, 9, 403.

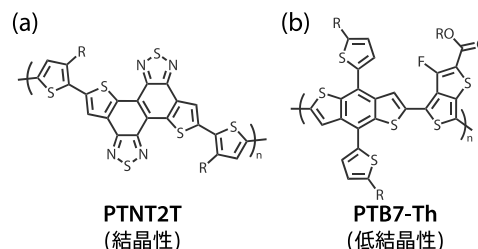


Figure 1. Chemical structures of (a) crystalline polymer **PTNT2T** and (b) low crystalline polymer **PTB7-Th**.

芽胞を用いた海洋生分解性ポリエステル

(群馬大院理工¹・群馬大食健セ²) 鈴木 美和²・橘 熊野^{1,2}・Phouvilay Soulethone¹・
○鈴木 智也¹・武野 宏之^{1,2}・粕谷 健一^{1,2}

Marine biodegradable polyester using endospores. (¹ *Division of Molecular Science, Graduate School of Science and Technology, Gunma University*, ² *Gunma University Center for Food Science and Wellness*) Miwa Suzuki², Yuya Tachibana^{1,2}, Phouvilay Soulethone¹, ○Tomoya Suzuki¹, Hiroyuki Takeno^{1,2}, Ken-ichi Kasuya^{1,2}

Biodegradable plastics are of interest as solutions to plastic waste pollution. However, their biodegradation rate and timing are not well controlled, limiting applications. We propose a “wearing switch” by adding plastic-degrading microbial endospores to slow-biodegrading plastics to control the initiation and speed of degradation. Poly(ethylene succinate) (PESu) films with endospores of strain YKCMOAS1 began degrading when germination was triggered by surface wear, showing a weight loss rate ~7 times faster than films without endospores. Compounds generated by YKCMOAS1 vegetative cells were mineralized in seawater within 10 days, indicating that PESu hydrolysis is activated by wear, followed by rapid biodegradation¹⁾.

Keywords : *Biodegradation; Endospore; Poly(ethylene succinate)(PESu); Wearing switch; seawater*

生分解性プラスチックは、プラスチック廃棄物による環境汚染の解決策として注目されている。しかし、市販の生分解性プラスチックは、生分解の速度とタイミングの点で十分に制御されていないため、用途が限定される。これらの課題を克服するために、プラスチック分解微生物の芽胞を、生分解速度が遅いプラスチックに添加することで、プラスチックの生分解の開始と分解速度を制御する摩耗分解開始スイッチを提案する。YKCMOAS1 株の芽胞を添加したポリエチレンサクシネート(PESu)フィルムは、フィルム表面の摩耗をきっかけとする芽胞の発芽によって分解が開始された。芽胞を添加した PESu フィルムの重量減少速度は、芽胞を含まない PESu フィルムと比較して約 7 倍増加した。また、YKCMOAS1 株の栄養細胞による PESu フィルムの分解によって生じた化合物は、海水中の微生物によって 10 日以内に無機化されることが明らかになった。これらの結果は、YKCMOAS1 株による PESu の加水分解は、材料の摩耗を契機に始まり、その後急速に生分解が進行することを示している¹⁾。

1) Control of marine biodegradation of an aliphatic polyester using endospores, M. Suzuki, Y. Tachibana, P. Soulethone, T. Suzuki, Hiroyuki Takeno, K. Kasuya, *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, 215, 110466

親水性アセトン置換ポリマーの合成と水素貯蔵材料への展開

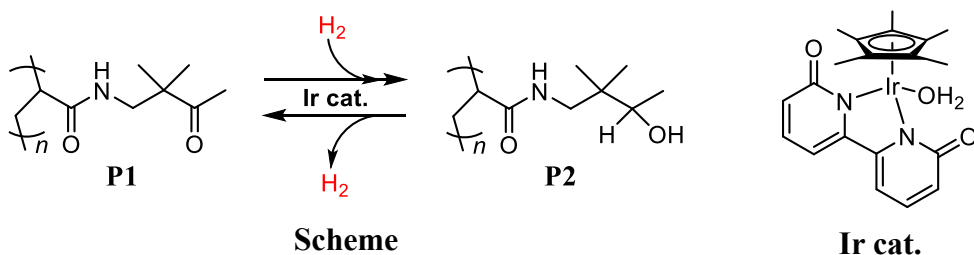
(早大理工) ○江守 萌・大浦 智輝・小瀧 寛之・小柳津 研一

Synthesis of Hydrophilic Acetone-substituted Polymers and Their Application to Hydrogen Storage Materials (*Dept. of Applied Chem., Waseda University*) ○Moe Emori, Tomoki Oura, Hiroyuki Odaki, Kenichi Oyaizu

Hydrogen carrier polymers are capable of reversible hydrogen storage in the presence of iridium complex catalysts¹⁾. In particular, acetone-substituted polymers are expected to store hydrogen under mild conditions in water. Here, we synthesized poly(diacetone acrylamide) (**P1**) by radical polymerization for reversible hydrogen storage in hydrophilic polymers containing acetone in its side chains. The polymer formed a hydrogen adduct, poly(*N*-(3-hydroxy-2,2-dimethylbutyl)acrylamide) (**P2**), under hydrogen flow at ambient pressure in the presence of the iridium complex catalysts. **P2** released hydrogen and formed **P1** by heating at 150°C in the presence of the catalysts, indicating that the polymer was capable of reversible hydrogen storage.

Keywords : Hydrogen Storage, Hydrogen Carrier Polymer, Hydrophilic Polymer

高分子型水素キャリアはイリジウム (Ir) 錯体触媒 (**Ir cat.**)¹⁾ 存在下において可逆的な水素化・水素発生が可能である²⁾。その中でもアセトン置換ポリマーは水中での穏和な条件による水素貯蔵が期待される。本研究では、アセトン部位を骨格に含む親水性ポリマーでの可逆的水素貯蔵を目的として、ポリ(ジアセトンアクリルアミド) (**P1**) をラジカル重合により合成した。このポリマーは、Ir 錯体触媒存在下、常圧での水素フローにより水素付加体であるポリ(*N*-(3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルブチル)アクリルアミド) (**P2**) を生成した。また、**P2** は 150°C の加熱により水素を放出し **P1** を生成したことから、**P1** は可逆的水素貯蔵が可能であることが明らかとなった (**Scheme**)。当日は、アセトン置換ポリマーでの水素化・脱水素化の詳細を報告する。



1) R. Yamaguchi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 12790.

2) K. Oka *et al.*, *Polym. Int.*, **2022**, 71, 348-351.

ナノシート状セロオリゴ糖結晶からなる高熱伝導性フィルムの構築

(科学大物質理工¹・香川大創造工²) ○丸山 寛斗¹・秦 裕樹¹・原 光生²
・澤田 敏樹¹・芹澤 武¹

Construction of Thermal Conductive Film Composed of Nanosheet-Shaped Cello-oligosaccharide Crystals (¹*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*, ²*Faculty of Engineering and Design, Kagawa University*) ○Hiroto Maruyama,¹ Yuuki Hata,¹ Mitsuo Hara,² Toshiki Sawada,¹ Takeshi Serizawa¹

Cellulose is usually used as thermal insulation material components. Nevertheless, the densities of cellulose crystals ($\sim 1.6 \text{ g cm}^{-3}$), which are relatively high for organic polymers, imply the potential of cellulose for developing thermally conductive materials. In this study, we prepared film from nanosheet-shaped cello-oligosaccharide crystals (Figure 1) and measured its thermal diffusivity to evaluate their potential as thermally conductive materials. Aqueous dispersions of the nanosheets were dried on substrates to prepare the film. The thermal diffusivity of the film in the thickness direction was found to be approximately three orders of magnitude higher than those of common polymers and comparable to that of iron. This result indicates that the film has the potential as thermally conductive materials. Furthermore, analyses suggested that intermolecular interactions, including hydrogen bonds, were responsible for the thermal transport. This plausible mechanism is different from the major thermal transport mechanism in conventional polymeric materials, that is, the thermal transport through covalent bonds.

Keywords : Cellulose; Enzymatic Synthesis; Thermal Diffusivity; Film

セルロースは断熱素材として一般に利用されるが、その結晶は有機高分子として比較的高い密度をもつため、高熱伝導性を発現する潜在性がある。本研究では、ナノシート状セロオリゴ糖結晶 (Figure 1) からなるフィルムを調製し、その熱拡散率を測定することで熱伝導性材料としての有用性を評価した。

ナノシート状セロオリゴ糖の水分散液を基板上で乾燥させることでフィルムを調製した。フィルムの厚さ方向の熱拡散率を測定した結果、一般的な高分子材料よりも3オーダー近く高く、鉄に匹敵するほどの値であることがわかり、ナノシート状セロオリゴ糖結晶が熱伝導性材料素材として高い潜在性をもつことを見出した。さらに種々の構造評価の結果、水素結合といった分子間相互作用が熱輸送を担っていることが示唆された。これは、配向した高分子鎖の共有結合を利用した従来の高熱伝導化戦略と対照的である。

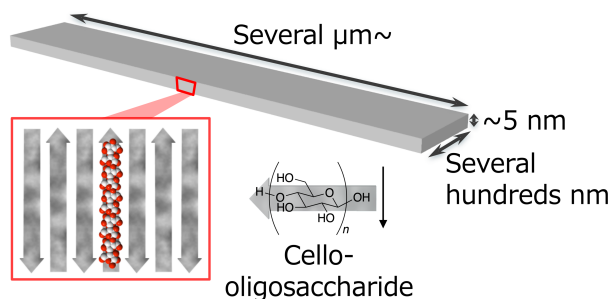


Figure 1. Nanosheet-shaped cello-oligosaccharide crystals.