

# 甲南学園平生太郎基金

## 科学研究報告書

研究課題 新規ポリマーアロイ創製法の開拓を基軸とした研究拠点形成

研究代表者 渡 邊 順 司 (理工学部教授)

共同研究者 申 鶴 雲 (北京化工大学 生命科学技术学院 副教授)

研究期間 令和3年度

助成額 令和3年度 4,000,000円

## 1. 研究成果の概要

本科学研究奨励助成金では、「新規ポリマーアロイ創製法の開拓を基軸とした研究拠点形成」を研究課題とし、高分子材料の創製において2成分のポリマーをブレンドして得られるポリマーアロイの新規創製法について研究する。研究期間は2020年4月～2025年3月の5年間で予定しており、本研究報告書では研究2年目の令和3年度（2021年4月1日～2022年3月31日）の研究成果を報告する。

令和3年度は、以下の4項目を中心に研究を展開した。

### （1）新規ポリマーアロイの創製：ブレンド方法の検討

本項目では、溶液系およびペースト系の二つの方法について検討した。溶液系については、第1成分であるポリ塩化ビニルを溶媒に溶かした溶液を作製し、ここに第2成分のポリマーとなる前駆体であるモノマーをブレンドした混合溶液を調製した。この混合溶液を加熱してモノマーを熱重合法により高分子量化して2成分のポリマーが溶解した溶液を得た。この溶液をシャーレに流延して溶媒を留去し、ポリマーアロイ膜を作製した。得られた膜は透明性と第2成分のポリマーの非移行性を兼ね備えた軟質性の高い膜であることを見いだした。一方、ペースト系については、ポリ塩化ビニル樹脂の粉末と液状モノマーをメノウ乳鉢の中で混合し、重合開始点となる試薬と重合を誘導する塩基性触媒を添加してペースト状混合物を調製した。このペーストを所定時間放置して重合反応を進行させた後、熱プレス成形法によりペーストからポリマーアロイ膜を作製した。得られた膜は、膜内に存在する未反応モノマーの表面への移行が抑制されていることが明らかとなり、軟質化されたポリ塩化ビニル膜が得られた。しかしながら、一部の塩基性触媒はポリ塩化ビニルと副反応を起こすこと、さらには重合反応の促進効果が低いことなどの課題も明らかとなり、酸性触媒への転換などを検討する必要性も生じた。

### （2）新規ポリマーアロイの創製：多孔質固体の利用

2種類のポリマーをブレンドして得られるポリマーアロイは、互いのポリマーが自発的に相分離したマイクロドメイン構造を形成する。本研究項目では、ポリマー溶液に対して相分離する液体をブレンドして相分離状態を構築してポリマー膜を調製後、膜の内部に閉じ込められた液体成分を抽出除去して多孔質構造を有する固体膜を作製する。この多孔質膜の空孔部分に第2成分のポリマー溶液を充填して製膜することでポリマーアロイを創製する方法について検討した。令和3年度は、ポリビ

ニルアルコール水溶液に油状かつ液体のシリコーンポリマーをブレンドして懸濁液を調製後、超音波照射により乳化状態を形成させた。架橋剤を用いてポリビニルアルコールを化学架橋して不溶化させ、液体のシリコーンポリマーを抽出除去することで多孔質構造を有するポリビニルアルコール架橋膜を創製した。調製条件を変化させることにより乳化状態が変化し、空孔の大きさや空孔の密度など、多孔質構造を変えることが可能であることが明らかとなった。次年度は、この多孔質構造を有するポリマー膜の空孔部にモノマーを含浸させた後に重合することでポリマーアロイ膜の創製を検討する。

### (3) 新規ポリマーアロイの創製：普遍性の検討

2種類のポリマーをブレンドする方法として、2種類のポリマーを同時もしくは順番に混合する方法ではなく、もともと1種類のポリマーであったが、ポリマー鎖の一部が分解することにより2種類のポリマー鎖に変化させることができれば、ポリマーアロイが得られることになる。この研究項目では、一つのポリマー鎖の複数箇所から重合反応を進めることにより枝分かれ構造を形成したグラフト鎖の構築について検討した。主となるポリマー鎖として、天然高分子であるセルロース骨格を有し、その水酸基を部分的にアセチル化したセルロースアセテートを選択した。天然高分子誘導体として工業的にも汎用されており、構造中に水酸基が一部残っているためグラフト鎖の構築に適している。天然高分子であるセルロース自体は分子内に存在している水酸基同士の水素結合が強く作用しているため、限られた溶媒にしか溶解しない。このため水酸基をアセチル基で化学修飾して溶解性を高めたセルロースアセテートが汎用されている。本研究項目では、このセルロースアセテートに残されている水酸基を利用し、ポリマー鎖を導入することでグラフト型ポリマーの創製を検討した。水酸基から温和な条件下で重合可能な環状モノマーを用い、触媒存在下で重合させた。その結果、セルロースアセテートの溶解性が変化するとともに、製膜後は軟質化することが明らかとなった。グラフト鎖を創製する前のセルロースアセテートの膜は不透明であり、かつ軟質性が認められない脆さを示していた。これに対して、グラフト鎖を導入した膜は、透明性が認められ、かつ伸縮性のある力学特性を示すことが明らかとなった。このことから、グラフト鎖の導入によりポリマー膜の物性が大きく変化したと考えられる。このようなグラフト鎖がもとのセルロースアセテートと結合している部分で加水分解などにより枝分かれの構造を切り離すことができれば、2種類のポリマー鎖を混合したポリマーアロイに変換する

ことができる。この点については、次年度の研究により明らかにしたい。

#### (4) 機械学習アプローチによる物性評価システムの構築

ポリマーアロイは2種類のポリマーをブレンドして得られる材料であることから、その表面特性が変化すると期待される。例えば、水に対する濡れ性を変えることが可能であり、本研究においてもポリ塩化ビニルにフッ素系のポリマーをブレンドすることにより疎水性が向上して撥水性を示すことを見いだしている。本研究項目では、水に対する濡れ性を定量的に扱う指標である静的接触角について、水滴の形状を撮影した画像との相関を機械学習によりデータベースを構築し、水滴の形状を撮影した画像データから静的接触角を見積もることを目的とした物性評価システムの構築を検討した。当研究室で保有している水滴の画像データとその静的接触角データを学習させた後に画像データを読み込むことで自動的に接触角を算出するシステム構築を行った。その結果、画像データのコントラストの白黒を強調した二値化処理を行い、水滴の両端と頂点部分を認識させることで接触角を見積もることができ、可能性を明らかにした。

以上のような4つの研究項目について研究を推進し、新規ポリマーアロイ創製法の開拓に関する研究成果が得られた。令和3年度の研究成果を踏まえ、次年度も研究を展開、推進する。

## 2. 研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリマーアロイを創製するためには、2種類のポリマーを直接ブレンドする方法が簡便である。両ポリマーが溶解する共通溶媒を選択してブレンドする方法や両ポリマーを加熱して溶融後にブレンドする方法などが考えられる。しかしながら、ポリマー同士のブレンドは一部の例を除いて難しく、理論的にも熱力学的に困難であることがわかっている。本研究では、ポリマーアロイ創製のための新たなアプローチについて検討し、その方法論を提案することを目的としている。そこで新たな学術創成を目指し、以下に示す5つの研究項目に分けて研究を推進している。

#### (1) 新規ポリマーアロイの創製：ブレンド方法の検討

種類の異なるポリマー同士を混合することが困難であることから、ポリマーとその前駆体であるモノマーをブレンド後にモノマーを高分子量化させることを検討する。モノマーは低分子量の化合物であるため、ポリマーよりも格段に混合しやすい

ことが熱力学的な考察からも支持されており、適切な組み合わせを選択することで実現可能であると考えられる。そこで、下記に示す3つの項目に分けて検討を行った。

- ・ポリマー溶存下での重合挙動の検討

昨年度、ポリマー溶存下での重合挙動の検討を行い、ポリマーとモノマーの混合溶液中での重合反応に関する基礎的な知見を得た。

- ・ポリ塩化ビニルのアロイ化および可塑化（溶液系）

昨年度と今年度、ポリ塩化ビニルのアロイ化および可塑化について、溶液系での検討を行い、ポリマーにモノマーを混合した均一溶液を熱重合法によりモノマーを高分子量化させ、最終的に溶媒を留去することによりポリマーアロイ膜が得られることが明らかとなった。モノマーの種類を変化させたところ、同様にポリマーアロイ膜が得られたことから、本アプローチが普遍性を有している可能性が高いことが明らかとなった。

- ・ポリ塩化ビニルのアロイ化および可塑化（ペースト系）

昨年度と今年度、前述の溶液系に加えてペースト系での検討を行い、粉末のポリマー樹脂に液状のモノマーを混合してペースト状の前駆物質を作製した。モノマーの重合開始点となる試薬、重合を促進させる触媒をそれぞれ液体の化合物から選択してペーストに混合し、所定時間重合反応を行った後に熱プレス成形により製膜してポリマーアロイ膜を得た。

本研究項目において、溶媒を用いる溶液系および溶剤を使用しないペースト系のいずれもポリマーアロイの創製に有効なアプローチであることが明らかとなった。さらにポリマーアロイのモデルとしてポリ塩化ビニルに着目し、可塑剤の移行による劣化や可塑剤の使用規制などの社会課題の解決に向けて、ポリマーによる可塑化について検討した。その結果、ポリマー可塑剤は溶液系およびペースト系のいずれの手法においてもポリ塩化ビニルとブレンド可能であり、ポリマーアロイの作製が可能であることが明らかとなった。さらに、ポリマー鎖同士の絡み合いの効果により、ポリマー可塑剤の移行が抑制できたことから、従来の低分子可塑剤の代替技術としての可能性が示され、新規ポリマーアロイ創製法によりポリ塩化ビニルの軟質化の課題解決につなげることができたと考えられる。

## （2）新規ポリマーアロイの創製：多孔質固体の利用

本研究項目では、ポリマー同士を直接混ぜ合わせる事が困難であることから、

多孔質構造のポリマー膜を作製し、その空孔部分に別のポリマーを充填させる手法によりポリマーアロイ化するアプローチについて検討している。多孔質構造を形成するためには、テンプレートとなる物質が必要であり、固体の微粒子や液体、発泡剤から生成する気体などが用いられる。これらのテンプレートをポリマー材料中に分散させ、固体微粒子の溶解除去や液体の留去などの処理を経て、多孔質構造が構築できる。

- ・多孔性ポリマー膜の創製

今年度、水溶性ポリマーであるポリビニルアルコールを水に溶かした水溶液に油状のポリマーを混合して乳化状態とし、ポリビニルアルコールを架橋して固化させた。ここから油状ポリマーを抽出除去して多孔質ポリマー膜を創製した。水溶液に油状物質を混合することにより液-液相分離（液体同士の分離）状態を形成し、超音波照射により分離した液体を微小にした乳化状態とする点がポイントである。この乳化状態の安定性を向上させるためには液-液界面間を安定化できる界面活性剤の使用が有効であり、この系の検討は次年度に予定している。走査型電子顕微鏡観察の結果から、マイクロメートルオーダーの空孔が確認され、空孔同士がつながっている連通管構造が得られることも明らかとなった。

- ・多孔性ポリマー膜のアロイ化（固相系）

多孔性ポリマー膜の空孔部にポリマーを充填させてポリマーアロイを作製する手法について次年度検討する予定となっている。主なアプローチとしては、液状ポリマーの含浸、ポリマー溶液の含浸、モノマーを含浸させて高分子量化させる、などが考えられる。

本研究項目において、多孔質構造の空孔部が物質を混合する場として利用できることを証明し、ポリマーアロイ創製の一つのアプローチとして提案する。多孔質構造の構築自体は、スポンジやウレタンフォームに見られるように工業的にもよく知られた汎用技術である。このため多孔質構造を介してポリマーアロイが普遍的に創製できることが証明できれば、学術的かつ社会的な意義が認められる。

### （3）新規ポリマーアロイの創製：普遍性の検討

本研究項目では、2種類のポリマーを混合するという現象について、あらかじめ2種類のポリマーを一つにつなげておいたものを合成しておき、簡単な分解反応を経て2種類のポリマー鎖を独立させる系について検討する。

- ・天然高分子へのグラフト鎖導入によるアロイ化

今年度、天然高分子であるセルロースを基盤材料として選択し、その誘導体であるセルロースアセテートを用いて検討した。セルロースは単糖であるグルコースが高分子量化した天然高分子であり、一つのグルコースユニットに水酸基が3つ存在している。この水酸基が分子内および分子間で水素結合を形成するため、セルロース分子同士の凝集力は極めて強固であり、通常は水酸基の一部がアセチル化されたセルロースアセテートが汎用されている。本研究では、アセチル化度が2.4（全ての水酸基がアセチル化されていれば3.0となる）のセルロースアセテートを用い、残されている水酸基にモノマーを反応させてポリマー鎖を結合させたグラフト型ポリマー（2種類のポリマー鎖がそれぞれ幹と枝のように配置している構造をもつポリマー）を合成した。セルロースアセテートを用いた理由として、このポリマー鎖内には、ポリマー鎖を結合可能な水酸基が多く存在していることと、原料となるポリマー自体が容易に大量かつ安価に入手可能であることから産業用途への応用がしやすい点である。研究項目（1）のペースト系での検討に使用した環状モノマーを触媒存在下で水酸基から反応させて重合度が30程度のオリゴマー鎖を結合させた。環状モノマーを種々変化させてもグラフト型ポリマーが得られたことから、本手法が普遍性を有していることが示唆された。得られたポリマーのグラフト鎖を主鎖との結合部分で解離させる反応については、次年度の検討課題となっている。

- ・非晶性ポリマーのアロイ化

次年度以降、非晶性ポリマー鎖を結合させたグラフト型ポリマーを合成し、グラフト鎖の解離によりポリマーアロイを創製する。

- ・結晶性ポリマーのアロイ化

次年度以降、結晶性ポリマー鎖を結合させたグラフト型ポリマーを合成し、グラフト鎖の解離によりポリマーアロイを創製する。上記の非晶性ポリマー鎖から得られるポリマーアロイとの物性面での比較を検討する。

本研究項目において、2種類のポリマーから構成される一つのポリマー鎖を二つの成分に分解することによりポリマーアロイを創製する方法が提案できる。この方法では、通常混ざり合わないポリマーの組み合わせでもポリマーの合成段階で強制的に繋ぎ合わされているため、ポリマーアロイが創製可能になると考えられる。本手法が確立すれば、多様な組み合わせのポリマーアロイから新規物性を発現するポリマー材料が得られると期待される。

#### （4）機械学習アプローチによる物性評価システムの構築

本研究項目では、コンピューターを利用して材料物性を自動的に見積もることができるシステム構築を目指している。材料物性は、材料表面に基づく物性とバルクの性質に基づく物性に大別できる。これらの物性について、基本的なデータの取得のみで見積もることができれば、材料評価のための試験法が簡素化できる。

- ・ポリマーアロイ表面の濡れ性評価システム

今年度、機械学習プログラムの一つである Python を用いて、水滴の画像データと実際の濡れ性の指標である接触角との相関について機械学習を行い、画像データから接触角を見積もることができるプログラムを構築した。さらなる高性能化に向けた課題が残されているものの、基本的なプログラムが完成した。

- ・ポリマーアロイの力学特性評価システム

次年度以降、材料の力学特性を評価可能なシステム構築を検討する。具体的には、材料の組成に基づく力学特性の予測を行えるプログラム創製を目指す。

本研究項目において、物性評価を予測可能なプログラム作成を行い、ポリマーアロイが示す表面特性およびバルクの特性を見積もることが可能となる。このような物性評価技術は、学術的な観点のみならず産業的な観点において、材料開発における合理化や試作工程の簡素化など、実用面でのメリットが大きい。

### (5) ポリマーアロイの環境適合性の評価

本研究項目では、創製したポリマーアロイの環境適合性についての評価を検討する。次年度以降、ポリマーアロイ創製における環境負荷の高い化合物の使用の有無や反応条件における過剰なエネルギー使用などの観点をはじめ、材料そのものの環境適合性や生分解性などについても評価を行う。本研究項目において、環境調和型の材料創製技術の提唱につなげるのに重要な観点を整理することを目指す。

## 3. 研究開始当初の背景

複数のポリマーをブレンドして得られるポリマーアロイの創製において、分子量が大きなポリマー同士を混合することは難しく、通常は相溶化剤とよばれる添加剤を必要としている。このように従来技術では、ポリマー同士を直接混合する際の相溶化剤の開発に焦点が当てられ、ブレイクスルーとなるような新たなアプローチは提案されてこなかった。

本研究では、ポリマーの前駆体であるモノマー（低分子化合物）をポリマーにブレンド後、このモノマーを重合することによってポリマーアロイを創製する手法を



提案している。本手法の有用性を確認するために基盤材料としてポリ塩化ビニルを選択し、ポリマーとのブレンドにより可塑化できることを示すことで新規のポリマーアロイ創製法が実証できると考えた。現状の軟質ポリ塩化ビニルは、低分子化合物を可塑剤として用いているため、ポリ塩化ビニルの材料内部における可塑剤の拡散が進むために可塑剤が表面に移行しやすくなっている。ポリマーを可塑剤として用いることにより、ポリ塩化ビニルとの間でポリマー鎖同士の絡み合いが生じて表面への移行が抑制できると期待される。さらに、現在使用されている代表的な可塑剤であるフタル酸(ビス 2-エチルヘキシル) (DEHP) をはじめとする一連の誘導体の多くは、EU で制定されている化学物質管理規則 (REACH, The Regulation for Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals) や電気・電子機器に使用される特定有害物質規制 (RoHS, Restriction on Hazardous Substances) などの各種の薬品規制において対象物質に該当し、従来の低分子可塑剤の使用に制限が生じている。このため根本的な新技術の確立が急務となっており、ポリマー可塑剤によるポリ塩化ビニルの可塑化と移行抑制効果が証明できれば、ほとんどのポリマーは RoHS 等の規制対象外であるため、現行の DEHP の代替物質として利用できる。また、ポリマーを可塑剤に用いる既往の研究例について、アメリカ化学会の文献データベースを用いて”polymer plasticizer”で検索すると数千件ヒットするが、polymer (ポリ塩化ビニル) と plasticizer (可塑剤) の相互作用に関する研究例がほとんどであり、ポリマーを可塑剤として報告している例は見当たらない。これは、ポリマー同士をブレンドして得られる膜は相分離を引き起こすことが知られており、高分子化学の教科書にも、熱力学的に難しいアプローチであると記されているため、基材となるポリマーとの相溶性を確保することが、ポリマー可塑剤では難易度が高い課題であるため、実現可能性が低いと判断されて取り組まれてこなかったと考えられる。以上のことから、新規のポリマーアロイ創製法を提案するにあたり、ポリ塩化ビニルをポリマー可塑剤で軟質化でき、かつポリマー可塑剤の移行抑制効果の発現が認められれば、創製概念の基本原則が成立することを示すことができる。

本研究で提案している手法を発想したきっかけは、①ポリマーは親和性が高い溶媒 (低分子化合物) と容易に混ざり合って溶媒和しポリマー溶液が得られる、②硬質材料であるポリ塩化ビニルは可塑剤 (低分子化合物) と混ぜ合わせることで軟質化できる、この二つの事実である。これはポリマーと低分子化合物の組み合わせの点で共通であり、ポリマーの前駆体である低分子のモノマーをあらかじめポリマーにブレンドすることで解決できると考えられた。これまでの2年間の研究により、







表 1 に共重合体 (PFB) の溶解性試験の結果を示す。昨年度検討した PFE と類似の溶解性を示すことが明らかとなったが、組成比が 15 : 85 の共重合体が 2-プロパノールに不溶であり、組成比が 15 : 85 から 50 : 50 の共重合体がヘキサンに不溶である点が異なっていた。また、ポリマー可塑剤の抽出試験に用いる溶媒である *p*-シメンには全ての組成の共重合体が溶解することが確認された。

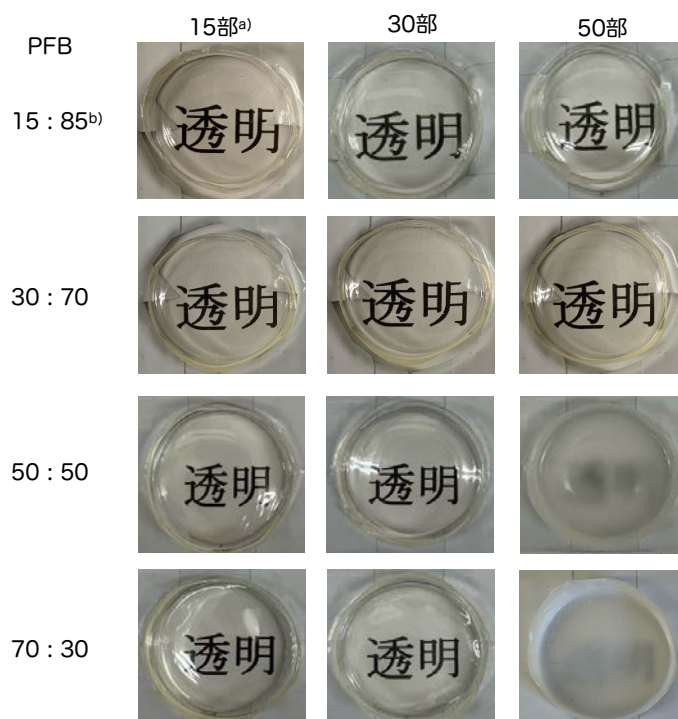
表 1 共重合体 (PFB) の溶解性試験の結果<sup>a)</sup>

	共重合組成比 <sup>b)</sup>			
	15 : 85	30 : 70	50 : 50	70 : 30
水	×	×	×	×
メタノール	×	×	×	×
2-プロパノール	○	×	×	×
アセトン	○	○	○	○
ヘキサン	×	×	×	×
<i>p</i> -シメン	○	○	○	○
シクロヘキサノン	○	○	○	○

a) 1 mg/mL, Soluble : ○, insoluble : ×

b) 2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート : *n*-ブチルメタクリレート (by mol%)

溶媒であるシクロヘキサノンにポリ塩化ビニルを添加して溶媒を含浸させ、ポリ塩化ビニルに対するモノマーの割合を 15 部から 50 部の範囲で変化させて重合を行



a) ポリ塩化ビニルを100部

b) 極性モノマー : 非極性モノマー (by mol%)

図 4 熱重合により得られた共重合体 (PFB) をブレンドしたポリマーアロイ膜

った（ポリ塩化ビニルの重量を 100 部とする）。さらに共重合体の仕込み時の組成比は、15 : 85 から 70 : 30 の範囲で 4 種類設定した。これら合計 12 種類の組成において熱重合反応によるポリマーアロイ膜を作製した。その結果を図 4 に示す。いずれの組成においてもポリマーアロイ膜が得られることが明らかとなり、得られたポリマーアロイ膜は優れた透明性を示していた。このポリマーアロイ膜の透明性は、既存の低分子可塑剤から得られる軟質ポリ塩化ビニル膜の透明性と有意な差は認められなかった。モノマーの仕込みが 50 部であり、かつ極性モノマーの仕込み組成が 50 mol% 以上の場合のみ透明性が低下していた。昨年度の共重合体（PFE）と比較すると、今年度の方が透明性の高い膜が得られる組成が増えており、熱重合によるポリマーアロイ創製法の普遍性と有効性が示唆された。

ポリマーアロイ膜をポリマー可塑剤の良溶媒である *p*-シメンに浸漬し、ポリマー可塑剤を抽出する試験を行った。評価に用いた膜の組成は、モノマーを 50 部、極性モノマーと非極性モノマーの組成比が 30 : 70 であり、その結果を図 5 に示す。熱重合により得られたポリマーアロイ膜において、抽出前後の膜の重量変化を比較した結果、90% 以上の可塑剤が膜中に残留することが明らかとなった（図 5(a)）。熱重合によるモノマーの転化率が 60% 程度であったことを踏まえると、モノマー 50 部のうち 30 部相当がポリマーに転化し、20 部相当が未反応モノマーとして膜内に残留していると考えられる。未反応モノマーが全て抽出されると仮定すると、50 部の可塑剤成分のうち、30 部のポリマー可塑剤が残留するため可塑剤の残留率は 60% を示すはずである。しかしながら、図 5(a) に示す結果は可塑剤が 95% 程度残留しており、未反応モノマーの抽出も抑制されているものと推察される。

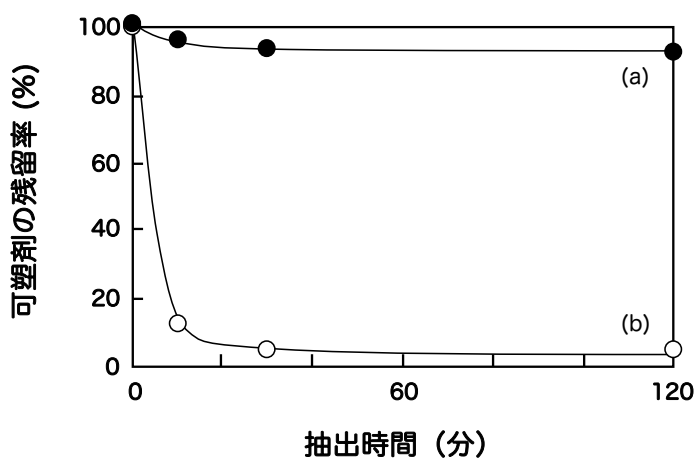


図5 ポリマー可塑剤の抽出による残留試験結果：(a) 熱重合により得られた共重合体（PFB）をブレンドした膜および (b) DEHPをブレンドした膜

一方、図 5(b)に示すように低分子可塑剤である DEHP をブレンドした膜では、抽出試験開始後 30 分で残留率が 10%以下となっていた。以上のことから、熱重合によりポリマー可塑剤をブレンドしたポリマーアロイ膜では、ポリマー可塑剤の高い移行抑制効果と膜内に共存している低分子の未反応モノマーの移行抑制効果が同時に発現していることが明らかとなった。

次に図 6 に示すようなポリマーアロイ膜の形状復元試験を行い、膜の柔らかさに関する評価を行った。直径 5 cm 程度のポリマーアロイ膜を二つに折りたたみ、2 枚のガラス板に所定時間挟み込み、ガラス板から取り出してから 2 分経過後の角度を測ることで形状復元試験を行った。本評価を行うにあたり、種々の組成で調製された膜の厚さを揃えるため、熱プレス機を用いて 40 MPa の圧力で 150°C にて 2 分間成形してから用いた。

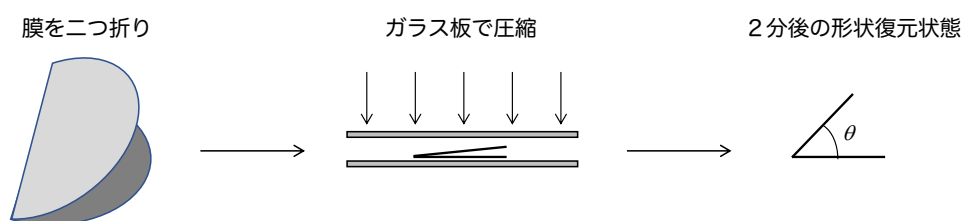


図 6 ポリマーアロイ膜の形状復元試験

図 7 に形状復元試験における角度の評価結果を示す。折りたたまれた膜が元の状態に開いた時の角度について、分度器を背景にして正面から撮影することで見積もった。また、昨年度作製した PFE をブレンドした膜も併せて評価した。いずれのポリマーアロイ膜においても、モノマーのブレンドは 15 部から 50 部、極性モノマーと非極性モノマーの組成比は、15 : 85 から 70 : 30 とし、コントロールとしてポリ塩化ビニルのみの膜および既存の低分子可塑剤である DEHP をブレンドした膜も評価した。その結果、PFE および PFB を熱重合によりブレンドしたポリマーアロイ膜は、いずれの膜も形状を復元しようとする力が働いており、10 度から 45 度までの角度になることが明らかとなった。ガラス転移温度が低いポリマーが得られると予想される EHMA を非極性モノマーとして用いた PFE の膜の方が室温付近にガラス転移温度を有するポリマーが得られる BMA を用いた PFB の膜よりも形状回復効果が抑えられている傾向が認められた。当初の予想では PFE を含むポリマーアロイ膜の方が形状回復効果が高いと思われたが、実際は逆の結果となった。PFE もしくは PFB を含むポリマーアロイ膜において、PFB を含むポリマーアロイ膜の方が透

明性が全体的に高かったことから（図 4）、分子レベルでの相溶性の高さが形状復元に必要な柔らかさの発現に寄与していることが示唆された。

コントロールとして評価したポリ塩化ビニルのみの膜はほとんど形状が回復しなかったのに対して、既存の低分子可塑剤である DEHP をブレンドした膜においては、15 部の添加で 45 度程度の形状回復を示し、30 部以上のブレンドでは完全に元に戻る 180 度の形状回復を示すことが明らかとなった。以上のことから、熱重合による溶液系のポリマーアロイ創製法により得られる膜は、ポリマー可塑剤としての可塑性と可塑剤の移行抑制効果が認められ、かつ得られた膜は優れた透明性を有していることが明らかとなった。

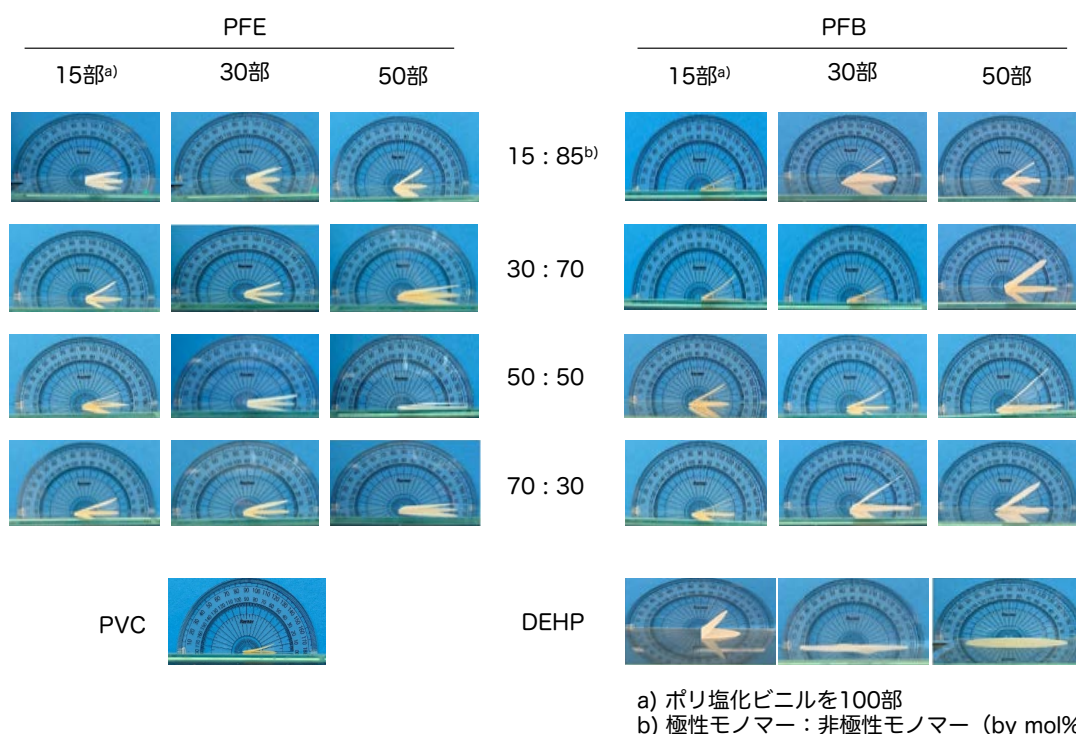


図7 熱重合により共重合体をブレンドしたポリマーアロイ膜の形状復元試験

2 種類のポリマーをブレンドして得られるポリマーアロイは、ブレンドしたポリマーが有する特性を付与することが可能であり、新たな特性を示すことが期待される。本研究では、極性モノマーとしてフルオロ基を有するフッ素系のモノマーを選択していることから、得られたポリマーアロイは疎水性を示すと予想される。そこで、水に対する接触角を測定してポリマーアロイ膜の濡れ性評価を行った。その結果を図 8 に示す。ポリ塩化ビニルの水に対する接触角は約 72 度であり、既存の低分子可塑剤をブレンドしたポリマー膜の接触角は 95 度であった。60 秒間の測定時に徐々に接触角が低下し 60 秒間後は約 92 度となった。一方、熱重合法により PFE



および PFB をブレンドしたポリマーアロイ膜においては、PFE が約 98 度、PFB が約 88 度を示すことが明らかとなった。同じフッ素系モノマーを用いているが、非極性モノマーの違いにより、膜表面が示す水に対する濡れ性が約 10 度異なっていた。いずれのポリマーアロイ膜においてもポリ塩化ビニルのみの膜よりも疎水性が付与されたことが認められ、PFE をブレンドした膜の場合は低分子可塑剤をブレンドした膜よりもさらに疎水化していることが明らかとなった。以上のことから、ポリマーアロイの創製において、ブレンドしたポリマーの特性が付与できることが示され、種々の機能性を有するポリマーアロイの設計、創製が期待される。

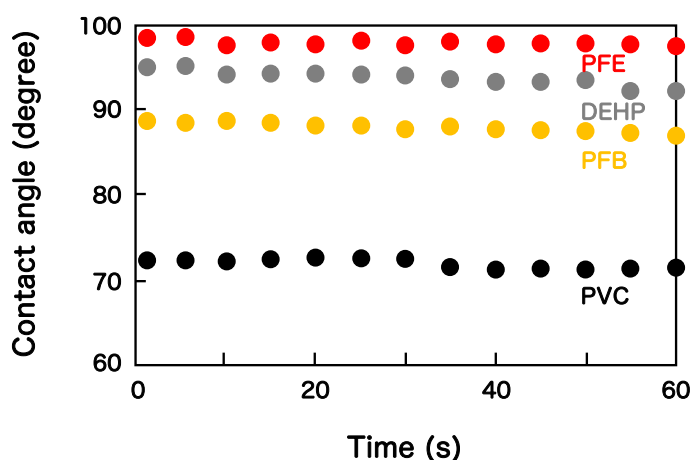


図8 ポリマーアロイ膜表面の水に対する濡れ性評価

・ポリ塩化ビニルのアロイ化および可塑化（ペースト系）

溶媒を用いて均一溶液を調製し、ポリマーアロイを作製する方法はポリマー鎖同士を十分に混合できる。一方で、溶媒に溶かすことと、溶媒を除去するプロセスが必要となるため、研究用の実験室レベルの小スケールでは適用可能であるが、工業的に意味のある大スケールへの展開を考慮すると溶媒の利用は製膜プロセスの難易度が大幅に上がる。そこで、ポリ塩化ビニル樹脂の粉末に液状のモノマーや触媒を添加したペースト状の組成物を重合させるような溶媒を用いないバルク重合について昨年度検討した。可塑化されたポリマーアロイ膜が得られることが明らかとなり、基本的なアイデアが成立することが示された。しかしながら、抽出されたポリマー可塑剤が想定よりも多く、その詳細について今年度あらためて検討した。

図9に示すように、バルク重合には環状モノマーであるε-カプロラクトン(CL)、重合開始点の役割を担う水酸基を有する化合物（本研究ではベンジルアルコール）、塩基性の有機触媒として液状のジアザビスクロウンデセン(DBU)を選択した。こ

これらの化合物はいずれも液体であり、試薬の混合はメノウ製の乳鉢で行った。触媒である DBU を加えたところ、ポリ塩化ビニルの粉末が褐色に変色する挙動が認められた。昨年度は粉末であるトリアザビシクロウンデセン (TBD) を用いており、この触媒は活性が高く、使用量が非常に微量であったため、このような変色には気づいていなかった。

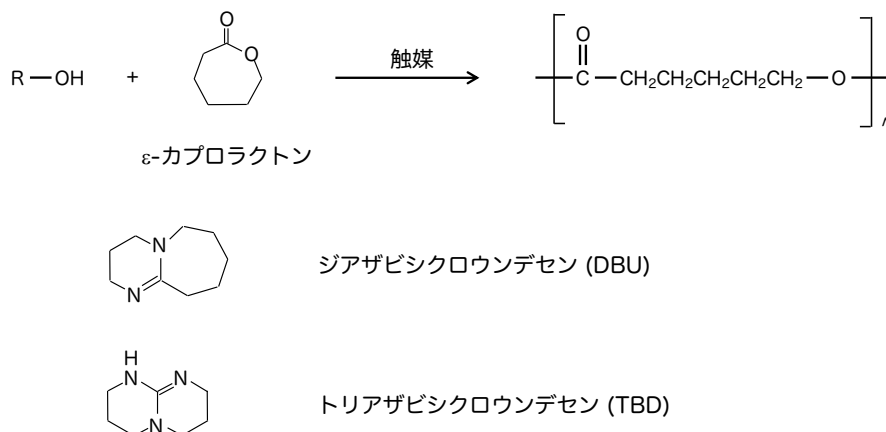


図9 ポリ塩化ビニルの可塑性における塩基性触媒の選択

図 10 に各種塩基性触媒を用いて調製した成形後の膜の写真を示す。DBU は触媒活性が TBD に比べて低いため、TBD の 10 倍のモル数を使用している。さらに液状の DBU は、混合時にポリ塩化ビニルの粉末全体と混ざり合った結果、全体的に褐色を呈することとなった。TBD は固体試料であり、かつ使用量が少量であるため顕著に褐色を呈した部分は認められなかった。対照試料として、低分子可塑剤である DEHP を用いた膜の写真を示す。TBD および DEHP のいずれを用いた場合においても透明性が認められ、定性的には等価な膜が得られたと判断できる。ポリ塩化ビニルに対して DBU を添加すると速やかに変色することから、DBU が変色の原因物質になっていることは明らかである。

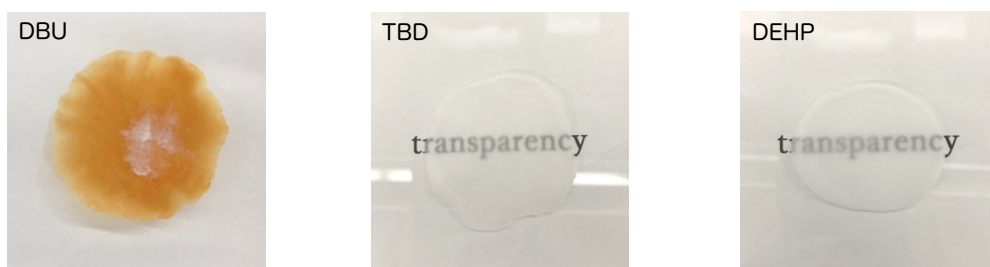


図10 ポリ塩化ビニルの可塑性における塩基性触媒の選択

DBUと同様に塩基性の触媒であるTBDを用いた場合においても呈色しても良さそうであるが、添加量は極少量であるため膜全体への呈色には至らず、詳細に観察すると黒色の微小な点が確認できるが、注意深く観察しないと見落としてしまうレベルであった。この呈色の機構については、既往の文献を参考にすると、次のような副反応が生じていると考えられた[1]。ポリ塩化ビニル鎖中に存在する塩素原子が添加した塩基性触媒により引き抜かれ、ここに空気中の二酸化炭素が付加して部分的にカルボキシレートアニオンが生成し、塩基性触媒と錯体を形成していると考えられる。さらには、ポリ塩化ビニルから水素原子と塩素原子が引き抜かれる脱離反応が生じ、塩化水素を生成しているとも考えられる。いずれにしても、塩基性の強い化合物を触媒として用いる反応は、ポリ塩化ビニルに対して副反応を誘導することとなるため、触媒の種類の変更について検討が必要である。

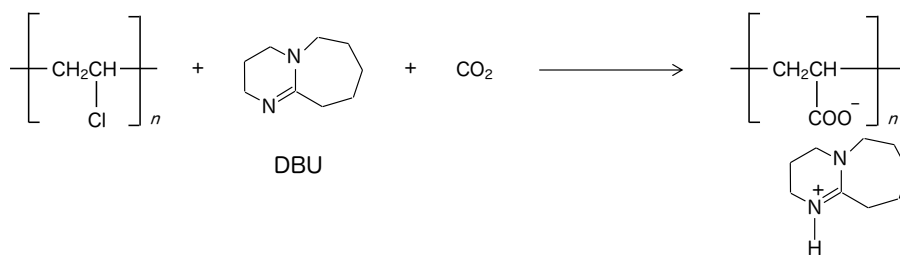


図11 ポリ塩化ビニルと触媒間で生じる副反応

当初の研究計画では想定できていなかった副反応が生じることが明らかとなり、バルク重合によるポリマーアロイ作製においてポリ塩化ビニルの可塑化が認められたが、重合による可塑化なのか、未反応のモノマーによる可塑化なのかを明らかにする必要が生じてきた。そこで、あらかじめ可塑剤となるポリマーを合成しておき、ポリ塩化ビニルと混合することで得られる膜を評価することとした。本研究では、ポリマー同士を均一に混合することが難しいので、溶液系やペースト系のようなモノマーを重合させて混合することを検討しているが、副反応が認められるペースト系でどの程度ポリマーが得られているかを明らかにするため、検討することとなった。

図12に示すように、重合開始剤としてベンジルアルコール、環状モノマーにはε-カプロラクトンもしくはδ-バレロラクトンを選択し、極少量で機能するTBDを塩基性触媒に用いて、ポリε-カプロラクトン(PCL)およびポリδ-バレロラクトン(PVL)をそれぞれ合成した。得られたポリマーをポリ塩化ビニルの粉末とメノウ製の乳鉢で混合し、110°C、10 MPaのプレス圧で加熱圧縮成形を行い、ポリマーアロイ膜を

調製した。

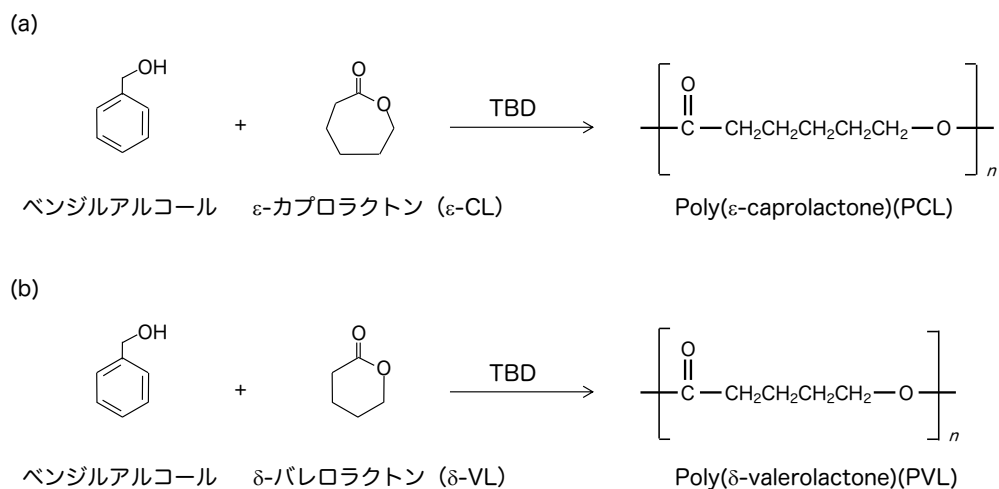


図12 ポリマーブレンドアプローチによるポリマーアロイの創製

得られた膜の写真を図13に示す。図13(a)は、ポリ塩化ビニルにPCLをブレンドしたポリマーアロイ膜の写真であり、予想通り均一なブレンドが難しいため、加熱圧縮成形後に取り出したところ、膜が二つに破れてしまった。さらに膜の透明性も低く、不均一なブレンドになっていることが示唆された。可能な限り均一性の高い膜を得るため、環状モノマーであるε-CLも同時に添加して得られた膜を図13(b)に示す。膜の透明性が向上し、均一性の高いブレンドができていると考えられた。

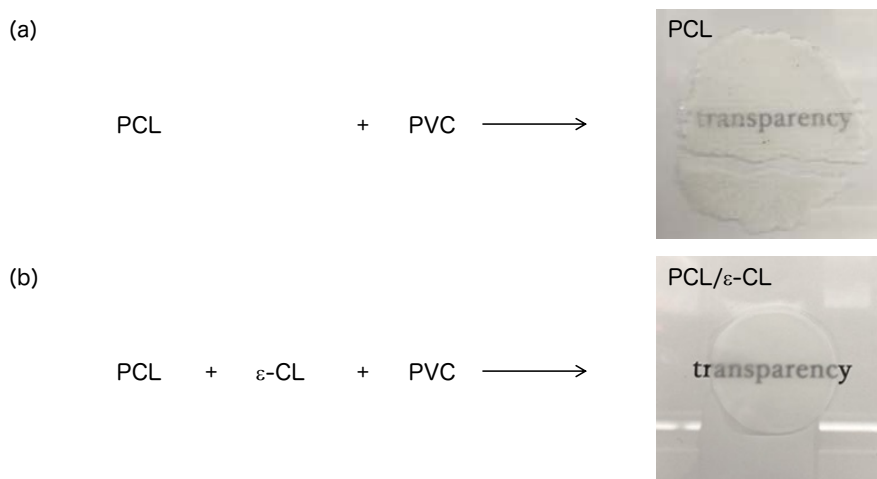


図13 ブレンド法の違いによるポリマーアロイ膜の創製

これらの膜を用いて可塑剤成分の抽出試験を行い、可塑剤の残留率からペースト系のバルク重合によるポリマー生成の状態を見積もった。その結果を図14に示す。

抽出溶媒には *p*-シメンを用い、抽出試験開始から 144 時間後までを評価した。図 13 (a) で紹介したように、ポリ塩化ビニルに  $\epsilon$ -CL をブレンドしたポリマーアロイ膜では、抽出試験開始後 1 時間で 50% の可塑剤が残留し、24 時間後および 144 時間後には、35% 程度となった。一方、図 13 (b) のように PCL と  $\epsilon$ -CL を塩化ビニルにブレンドした膜では、抽出試験開始後 1 時間で 80% の可塑剤が残留し、24 時間後および 144 時間後には、それぞれ 50wt% および 35wt% となった。昨年度の検討結果では、環状モノマーである  $\epsilon$ -CL と塩基性触媒である TBD を用いたバルク重合系で得られた膜の抽出試験において、24 時間後に 40% 程度の残留率を示していた。また、既存の低分子可塑剤を用いた膜では、1 時間後に 5% 程度の残留率を示し、ほぼ全ての可塑剤が抽出されたことが明らかとなった。以上のことから、 $\epsilon$ -CL は低分子化合物であるが、既存の低分子可塑剤である DEHP と比較して有意に可塑剤の抽出抑制効果があると考えられる。すなわち、環状エステル化合物がポリ塩化ビニルの可塑化に有効な分子構造を有しており、ポリ塩化ビニル鎖との間で相互作用が強く働いていると推察される。さらに、 $\epsilon$ -CL のみを添加して得られた膜と同程度の可塑剤残留率を示すことが明らかとなったことから、塩基性触媒を用いたバルク重合では副反応が優先しており、環状モノマーの開環重合はほとんど起こっていないと推察される。

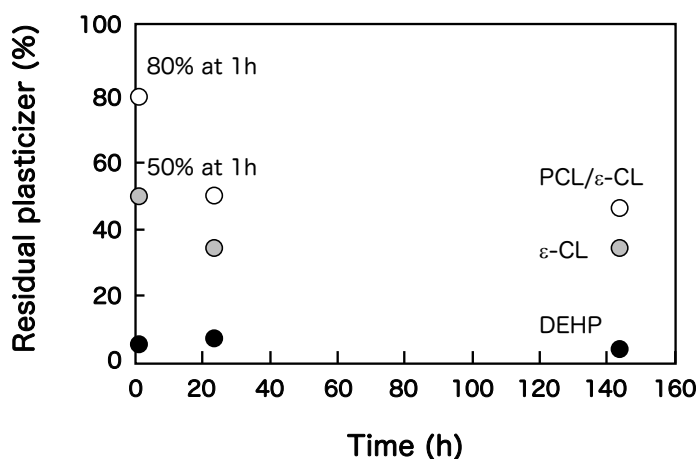


図 14 ポリマーアロイ膜からの可塑剤成分の抽出試験結果

これまでの検討結果から、溶媒を用いないペースト系におけるバルク重合は、触媒の変更によりポリマーアロイ創製の可能性があること、開環重合により得られるポリエステルがポリ塩化ビニルの可塑化と可塑剤の移行抑制効果を示すこと、環状モノマー自体も可塑剤として機能することに加え低分子でありながら可塑剤の移行抑制効果を示すこと、などが明らかとなった。ポリマー可塑剤の候補としているポ

リエステルのうち、PCLは結晶性ポリマーでありポリ塩化ビニルとブレンドした場合、結晶性の高さが可塑性を抑えるとともに、膜の透明性の低下につながる可能性がある。一方、PVLは非晶性ポリマーであるため、可塑性と透明性の確保が期待できる。そこで、これら二種類の共重合体を創製することを検討した。図15にバルク重合により共重合体を合成して得られた生成物を $^1\text{H}$  NMRで解析した結果を示す。合成に用いる環状モノマーである $\delta$ -VLおよび $\epsilon$ -CLのシグナルのうち、エステル結合に隣接しているメチレンのプロトンが4.4 ppmもしくは4.2 ppm付近に認められた。これらのシグナルはモノマーからポリマーに転化すると消失するシグナルであるため、重合反応における転化率を見積もることができる。図15に $\delta$ -VLおよび $\epsilon$ -CLを25:75および75:25のモル比で共重合させた結果を示す。 $\delta$ -VL: $\epsilon$ -CL = 25:75の場合、 $\delta$ -VLに帰属されるシグナルが完全に消失していた。このことから、この仕込み組成で反応させると $\delta$ -VLが完全にポリマーに転化したと考えられる。一方で、 $\epsilon$ -CLのシグナルが認められたことから、未反応モノマーが存在していることが明らかとなった。次に、 $\delta$ -VL: $\epsilon$ -CL = 75:25の場合、いずれのモノマーのシグナルも認められたことから、完全にはポリマーに転化せず未反応モノマーが残留していることが明らかとなった。以上のように、生成物の $^1\text{H}$  NMR解析から各モノマーの反応率を見積もることが可能であり、モノマーの組成比をいくつか設定して解析した。

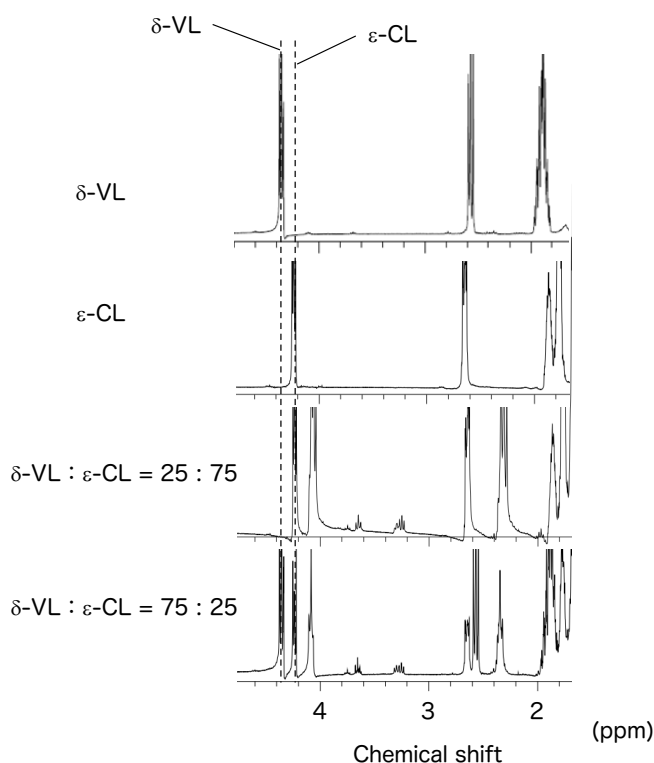


図15 共重合体合成における組成解析

表 2 に仕込み組成に対するモノマーの反応率をまとめた結果を示す。 $\delta$ -VL の仕込み組成が 25 mol% および 33 mol% の時、 $\delta$ -VL の反応率は 100% であった。しかしながら、 $\delta$ -VL の仕込み組成の増大に伴い反応率が低下する傾向が見られ、75 mol% の仕込み組成で転化率は 37% まで低下した。一方、 $\epsilon$ -CL の場合は仕込み組成の減少に対応して反応率も低下する傾向が見られた。75 mol% および 25 mol% の仕込み組成において、反応率はそれぞれ 50% および 5% となった。以上の結果から、 $\delta$ -VL および  $\epsilon$ -CL の仕込み組成と各モノマーの反応率に何らかの相関が認められ、得られたポリマーをポリ塩化ビニルにブレンドしてポリマーアロイ膜を創製し、共重合体の組成比による可塑剤の移行抑制効果について検討した。

表 2 共重合体合成の結果<sup>a)</sup>

仕込み組成	各モノマーユニットの反応率 <sup>b)</sup>	
	$\delta$ -VL	$\epsilon$ -CL
$\delta$ -VL : $\epsilon$ -CL = 25 : 75	100	50
$\delta$ -VL : $\epsilon$ -CL = 33 : 67	100	33
$\delta$ -VL : $\epsilon$ -CL = 50 : 50	83	8
$\delta$ -VL : $\epsilon$ -CL = 67 : 33	62	4
$\delta$ -VL : $\epsilon$ -CL = 75 : 25	37	5

a) 仕込み組成 (by mol) に対する各モノマーユニットの反応率  
b) <sup>1</sup>H NMR の積分強度から見積もられた反応率 (%)

図 16 に共重合体を可塑剤としたポリマーアロイ膜からの可塑剤の抽出試験結果を示す。共重合体の仕込み組成が  $\delta$ -VL :  $\epsilon$ -CL = 25 : 75 のポリマーアロイ膜の場合、抽出溶媒に 144 時間浸漬しても 70% のポリマー可塑剤が残留しており、高い移行抑制効果が認められた。仕込みの組成比が 50 : 50 および 75 : 25 となるに従い、ポリ

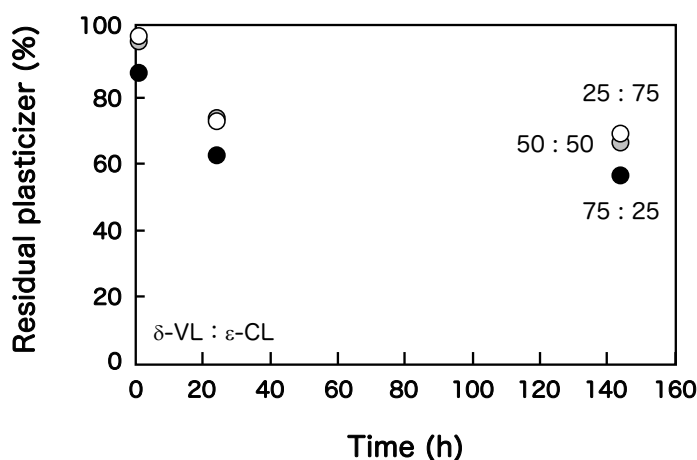


図 16 ポリマーアロイ膜からの可塑剤成分の抽出試験結果

マー可塑剤の残留率が 65%および 55%に低下することが明らかとなった。この可塑剤の残留率が最も高い $\delta$ -VL :  $\epsilon$ -CL = 25 : 75 の共重合体は、いずれのモノマーの反応率も高いことが示されていることから、共重合体の分子量が最も高いと予想される。組成比が 50 : 50 および 75 : 25 となるに従い、モノマーの反応率も連動して低下しており、生成した共重合体の分子量が低いと予想される。このため高分子量のポリマー可塑剤と比較して、可塑剤が抽出されやすくなっていたと考えられる。従って、塩基性触媒以外の触媒の探索と共重合体の仕込み組成比の最適化を今後行うことにより、可塑性と移行抑制効果に優れたポリマー可塑剤の創製が実現できると考えられる。

可塑剤の移行抑制効果については、これまで溶媒抽出による評価方法を検討してきたが、現実的な利用環境を考慮すると抽出評価は過酷な条件である。そこでポリマーアロイ膜にろ紙などを接触させて、膜から自然拡散で表面に移行してくる可塑剤量を評価する方法でも検討を行った。図 17 に両方の評価プロセスを示す。図 17 (a) は、これまで検討してきた抽出溶媒に膜を浸漬する評価方法であり、図 17 (b) が膜をろ紙で挟み込む移行評価方法である。膜をろ紙で挟み、全体をガラス板で挟み込んで膜からろ紙に移行した量を見積もることで評価する。

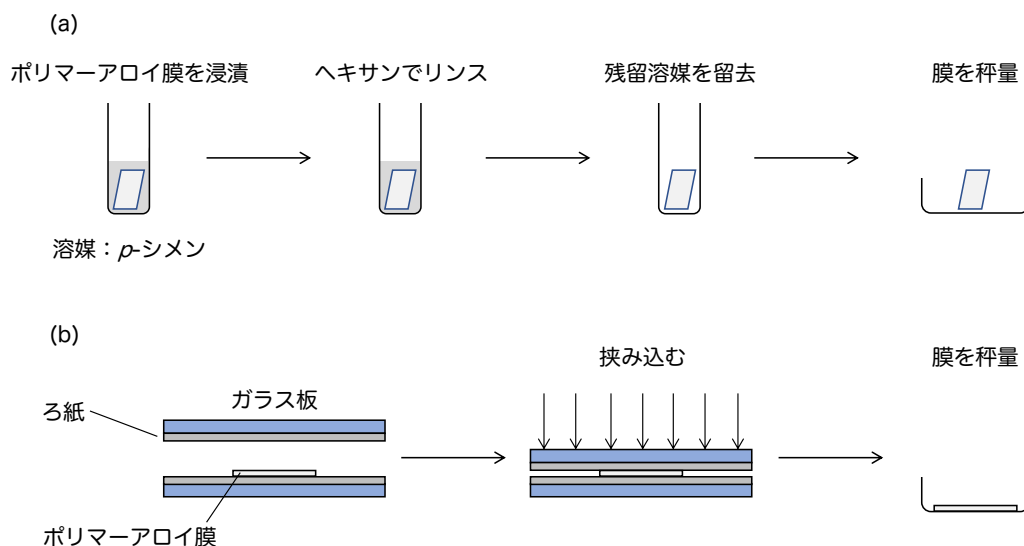


図 17 ポリマーアロイ膜からの可塑剤成分の抽出試験と移行評価の比較

図 18 に膜からろ紙へ移行した可塑剤量を評価した結果を示す。ポリ塩化ビニルに環状モノマーである $\epsilon$ -CL のみをブレンドした膜では、168 時間後において 35%程度の残留率となった。抽出試験でも同程度の残留率であり、当初の予想と反して



移行する量が多いと考えられる。ポリマー可塑剤である PCL をブレンドした場合、168 時間経過後に 50% 程度の残留率を示し、これも抽出試験の結果に類似していた。一方、低分子可塑剤である DEHP で可塑化した膜では、抽出試験の結果と完全に異なり 168 時間後においても 95% 程度の残留率を示し、高い移行抑制効果が得られた。このことは環状モノマーの  $\epsilon$ -CL よりもポリ塩化ビニルとの親和力の高さが寄与していると考えられる。これらの結果を踏まえ、ろ紙への挟み込みによる可塑剤の移行抑制評価においても高い残留率を示すような環状モノマーの選択やポリマー可塑剤の創製が必要であると考えられる。この点については、次年度も継続して検討すべき課題であると考えられる。

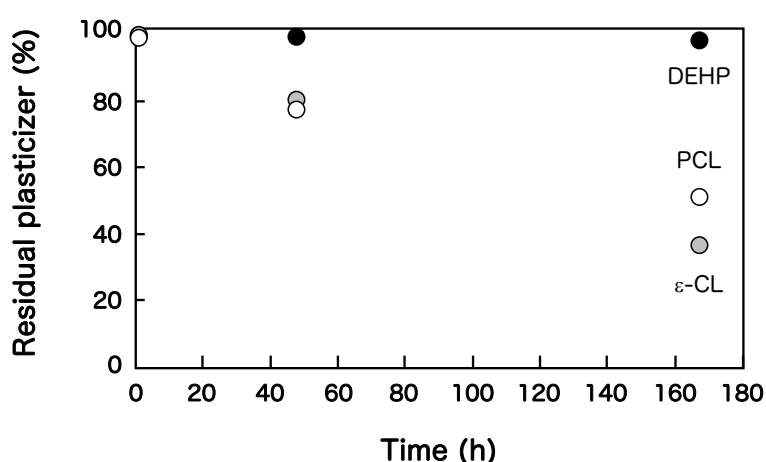


図 18 ポリマーアロイ膜からの可塑剤成分の移行評価の結果

## (2) 新規ポリマーアロイの創製：多孔質固体の利用

### ・多孔性ポリマー膜の創製

本研究項目では、多孔質構造を有するポリマー膜を作製し、その空孔部分に別のポリマーを充填させてポリマーアロイを創製するアプローチについて検討する。多孔質構造の空孔部分に直接ポリマーを充填することもできるが、モノマーを浸透させて重合反応により高分子量化するアプローチも考えられる。図 19 に示すように、多孔質構造形成のためには空孔部分を占有するテンプレートが必要である。例えば、食塩の結晶のような固体や水溶性ポリマーに対して油を添加するような液体同士が相分離する方法、発生する気体により多孔質構造を作製する方法など、固体・液体・気体のいずれかを活用し、ポリマー膜とテンプレートの界面を安定化させることにより多孔質構造の空孔サイズや空孔の密度、空孔の均一性などが制御できる。今年度は液体同士の相分離（液-液相分離）を活用して多孔質構造の形成を検討した。

### 多孔性ポリマー膜

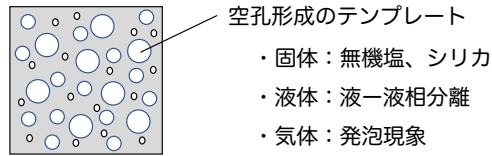


図19 多孔性ポリマー膜の創製のためのアプローチ

基盤となるポリマーには、水溶性のポリビニルアルコールを選択した。熱水に溶解させることにより容易に水溶液が調製でき、分子内に存在する水酸基をグルタルアルデヒドで架橋することにより、ポリマー膜が得られる特徴がある。基盤材料となるポリマーを水溶液で取り扱うため、多孔質化に用いるテンプレートとなる液体試料には油性かつ液状のポリジメチルシロキサンポリマーを選択した。図20に多孔質構造を有するポリビニルアルコール膜の作製方法を示す。ポリビニルアルコール水溶性(5wt%)に所定量のポリジメチルシロキサンポリマーを加え、超音波照射により懸濁状態にする。ここに所定量のグルタルアルデヒドおよび触媒となる酸を加え、50℃で3時間加熱して硬化させた。得られた膜を24時間2-プロパノールに浸漬して膜中に含まれる水を置換し、さらに24時間ヘキサンに浸漬してポリジメチルシロキサンポリマーを除去した。ポリマー抽出後の試料を減圧乾燥し、多孔質構造を有するポリビニルアルコール膜を創製した。

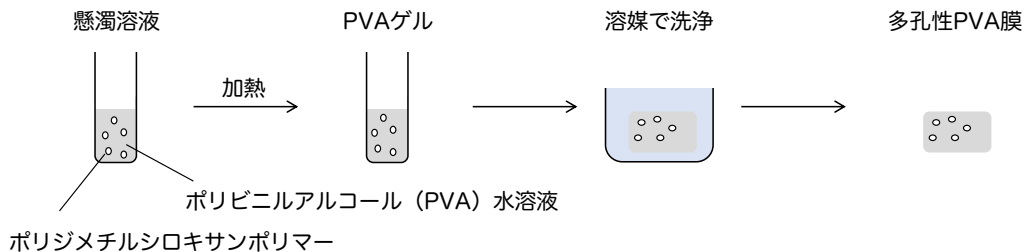


図20 液状ポリマーの相分離を利用した多孔性PVA膜の創製

図21に多孔性PVA膜創製時の調製条件が物性に与える影響について、想定されるパラメータを示す。はじめに図21(1)に示すように、強度に影響を与えるパラメータとして、pHおよび架橋度が考えられる。ポリビニルアルコールの側鎖に存在する水酸基をグルタルアルデヒドを作用させて架橋して膜を作製する。この架橋反応は弱酸性条件で進行するため、水溶液のpH制御が重要である。本研究では、

pH 調整剤として酢酸を用いて種々の pH で架橋反応を行った。またグルタルアルデヒドの添加量を変えることにより、水酸基間の架橋度の変化を行った。

(1) 強度に影響を与えるパラメータ

- ・ pH (酢酸量)
- ・ 架橋度 (グルタルアルデヒド量)

(2) 多孔質構造に影響を与えるパラメータ

- ・ シリコンオイルの粘度
- ・ シリコンオイルの添加量
- ・ PVA濃度
- ・ 抽出溶媒

図 2 1 多孔性PVA膜における調製時のパラメータについて

次に図 21 (2) に示すように、膜に形成する多孔質構造に影響を与えるパラメータには、添加するポリジメチルシロキサンポリマーの粘度や量が重要である。本研究では、種々のシリコンオイルを選択し、粘性の異なるものを準備した。さらにポリビニルアルコール水溶液の濃度、シリコンオイルの抽出溶媒が多孔性 PVA 膜の創製に重要なパラメータと考えられる。

図 22 に pH を変化させて調製した多孔性 PVA 膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す。pH3 および pH4 のいずれの場合においても、直径 2  $\mu\text{m}$  程度の無数の細孔が観察された。ポリビニルアルコール水溶液にシリコンオイルが膜の断面方向に均一に分散していることが明らかとなった。ポリビニルアルコールの水酸基間の架橋反応における pH の条件は pH3 から pH4 の範囲で良いと考えられる。

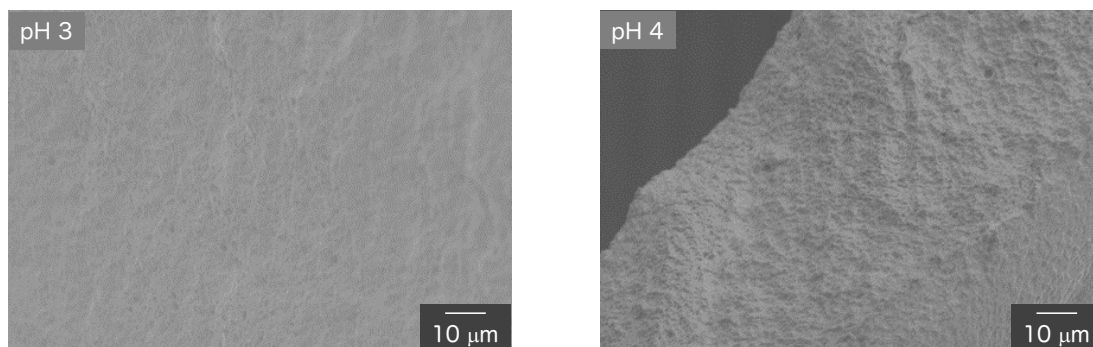


図 2 2 多孔性PVA膜における調製時のpHの影響について

次に、架橋剤であるグルタルアルデヒドの濃度を変化させて検討した。ポリビニルアルコール中に含まれる水酸基量に対して 2.5mol% に相当するグルタルアルデヒドは 0.1 mol であった。この架橋剤量を最小とし、最大 0.7 mol までの濃度範囲で検討した。図 23 に架橋剤量を変化させた時の PVA 膜の断面の走査型電子顕微鏡観察の結果を示す。架橋剤量の違いによらず、断面には 2  $\mu\text{m}$  前後の細孔が形成され

ていることが明らかとなった。図 22 の pH3 の条件で作製した膜において、架橋剤量は 0.1 mol であり、図 23 の架橋剤 0.1 mol の条件で作製した膜は、pH 3 の条件で作製しており、両者の調製条件は pH と架橋剤量の点で等価である。

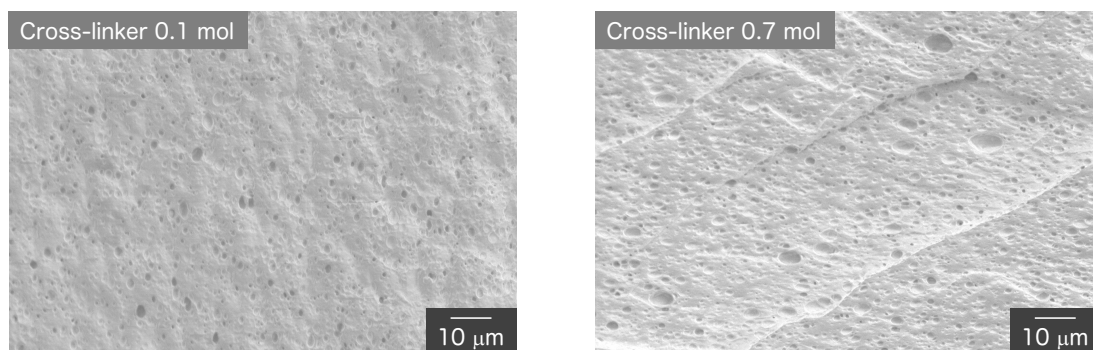


図 2 3 多孔性PVA膜における調製時の架橋剤濃度の影響について

多孔性 PVA 膜の創製において、架橋条件である pH および架橋剤量の違いによる多孔質構造の有意な違いは認められなかった。しかしながら、架橋反応の進行度に違いが生じていると思われるため、PVA 膜を水に浸漬して膨潤させた時の膨潤率を評価して架橋条件の違いによる膜の物性を見積もることとした。

Volume swelling ratio ( $D_v$ )

$$D_v = \left( \frac{L_s}{L_d} \right)^3 \times 100$$

$L_s$  : Dimension in equilibrium swelling state

$L_d$  : Dimension in dry state

Weight swelling ratio ( $D_w$ )

$$D_w = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100$$

$W_s$  : Weight in equilibrium swelling state

$W_d$  : Weight in dry state

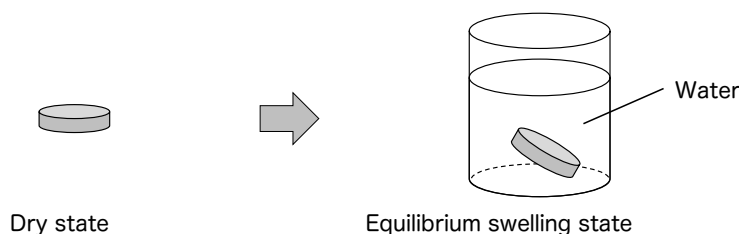


図 2 4 多孔性PVA膜における体積膨潤率および重量膨潤率の定義について

図 24 に体積膨潤率 ( $D_v$ ) と重量膨潤率 ( $D_w$ ) の定義を示す。いずれの定義においても、乾燥状態および水中での平衡膨潤状態を比較することで評価する。体積膨

潤率は、乾燥状態と平衡膨潤状態における膜の大きさから求められる体積を比較することで行う。図 24 に形状が立方体と仮定した場合の式を示している。直方体や円盤状と近似できる形状においても同様に体積を求めることで算出可能である。一方、重量膨潤率は、乾燥状態と平衡膨潤状態のそれぞれの重量を測定し、これらの値を図 24 に示す式に代入して求める方法である。この定義では、材料の形状によらず材料の重量変化のみで算出できる特徴がある。

図 25 に架橋反応時の pH を変化させて得られた PVA 膜の体積膨潤率と重量膨潤率の結果を示す。pH3 で架橋した場合の体積膨潤率および重量膨潤率は、いずれも pH4 の場合と比較して小さな値を示していた。このことは pH3 の条件において、架橋反応が効率よく進行したことにより水を保持して膨潤する働きが抑制されていたことを示しており、架橋密度が高くなっていることが示唆される。

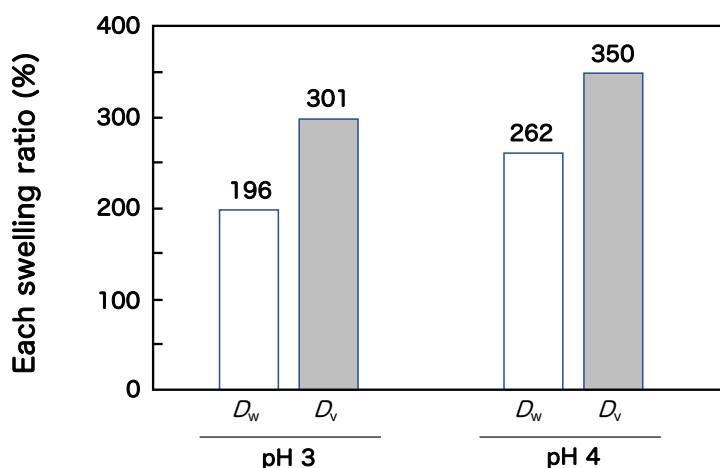


図 25 多孔性PVA膜における体積膨潤率および重量膨潤率に与える pHの影響について

体積膨潤率は pH3 から pH4 の変化において、301 から 350 となり、およそ 16% の増加を示した。一方、重量膨潤率は、196 から 262 となり、およそ 33% の増加であった。このような体積膨潤率の方が重量膨潤率よりも小さくなる理由として、架橋反応の進行により、PVA 膜の形状の変化が抑制されたことが考えられる。膜の辺縁部の形状が変化しにくいのに対して、膜の表面部分は水の取り込みにより容易に膨らむことが可能である。このため膜の縦、横、厚みの積から求められる体積膨潤率の変化は架橋反応の進行に伴い抑制され、水の取り込み量に規定される重量膨潤率は膜の膨らみの分だけ大きな値をとったものと考えられる。

次の図 26 に架橋剤であるグルタルアルデヒドの濃度を変化させて得られた PVA

膜の重量膨潤率の変化を示す。架橋剤濃度を 0.1 mol/L から 0.7 mol/L まで変化させたところ、重量膨潤率は 82 から 35 まで変化した。架橋剤濃度の増大に伴い、水の取り込みに基づく重量膨潤率が低下していた。以上のように、架橋反応時の pH および架橋剤濃度を変化させることにより、膜の膨潤度を任意に調整可能であることが示され、用途による選択が可能であることが明らかとなった。

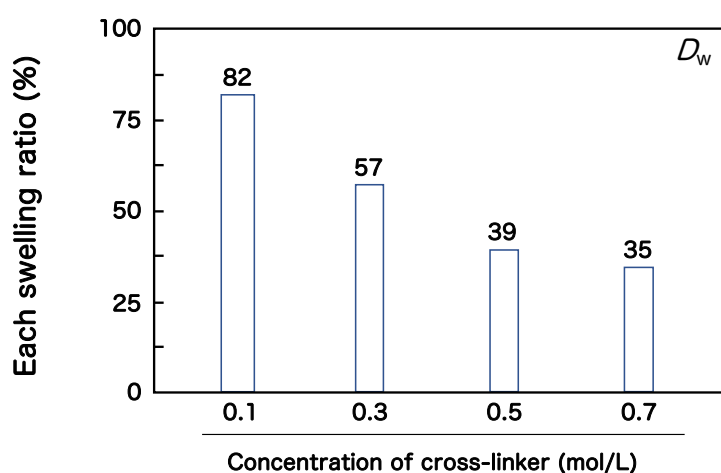


図 26 多孔性PVA膜における重量膨潤率に与える架橋剤濃度の影響について

次に、PVA 水溶液にブレンドするポリジメチルシロキサンポリマーの粘度の違いが多孔質構造の形成に与える影響について検討した。PVA 水溶液に対するポリジメチルシロキサンポリマーの添加量は一定とし、その粘度が 20 cSt から 1000 cSt までの 4 種類を比較した。得られた膜の走査型電子顕微鏡観察による表面構造の結果を図 27 に示す。粘度の低い 20 cSt のポリジメチルシロキサンポリマーを用いた場合、直径が 3  $\mu\text{m}$  程度の細孔が高密度に形成していることが認められた。粘度を 100 cSt や 350 cSt と高いポリマーを用いて液-液相分離状態を作製して得られた PVA 膜は、細孔の直径が増大していくことと、細孔の分布密度が低くなることが明らかとなった。粘度が 1000 cSt の場合においては、明確な細孔は認められず、膜表面に大きなくぼみが生じていた。このことは、ポリジメチルシロキサンポリマーの粘度が低い調製条件では、PVA 水溶液との混合が容易であり、PVA 水溶液中でポリジメチルシロキサンポリマーの液滴が微小なサイズとなり、その結果優れた懸濁状態が形成しているためであると考えられる。一方、粘度が高いポリマーを用いた調製条件になるにつれて、PVA 水溶液中での混合が難しくなり、懸濁状態における液滴サイズが大きくなっていくと考えられる。その結果、図 27 に示すように PVA 膜の表

面構造がポリジメチルシロキサンポリマーの粘度の増大に関連づけて解釈できると考えられる。

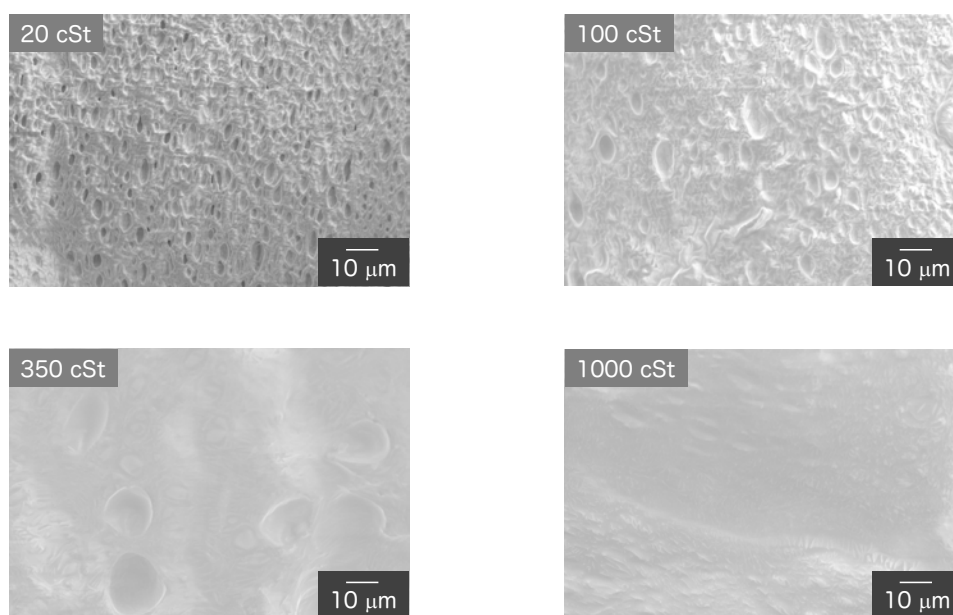
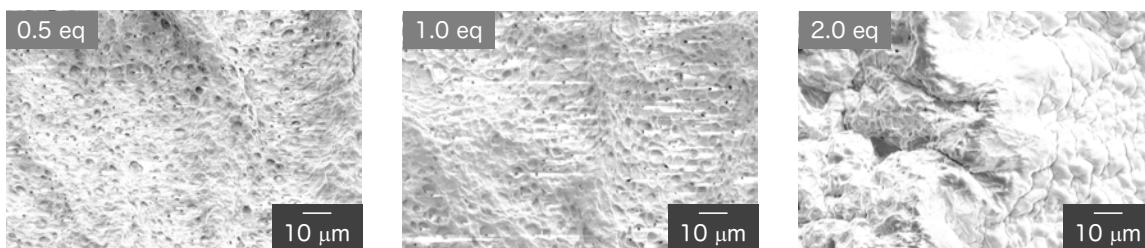


図27 多孔性PVA膜における調製時のポリジメチルシロキサンポリマーの粘度の影響について

多孔質構造の形成において、PVA水溶液に対して混合するポリジメチルシロキサンポリマーの添加量を変化させた場合の微細構造形成に与える影響について検討した。図28に添加量の違いによるPVA膜の表面および断面の走査型電子顕微鏡写真の観察結果を示す。PVA水溶液の体積を1とした場合にポリジメチルシロキサンポリマーを0.5 eq添加して得られた膜は、直径2  $\mu\text{m}$ 程度の細孔が表面および断面に形成していることが認められた。さらに細孔の密度は表面および断面のいずれにおいても高いことが明らかとなった。添加量を1.0 eqおよび2.0 eqのように増やすにつれて、表面の細孔は添加量0.5 eqと同様に認められたものの、断面の細孔が十分に確認できなくなっていた。0.5 eqで認められた細孔が1.0 eq以上の添加量でなくなる理由として、ポリジメチルシロキサンポリマーの抽出が進んでいないのではないかと推察した。ポリマー抽出に用いた溶媒は2-プロパノールであり、非極性のポリジメチルシロキサンポリマーの抽出には極性が高い溶媒である。PVA膜の表面部分は極性の高い2-プロパノールであっても容易に拡散できるが、膜の内部ではうまく拡散しないことが考えられる。このように、製膜後にポリジメチルシロキサンポリマーを抽出する溶媒の極性が関係していると考えられ、非極性溶媒であるヘキサンを用いて検討を行った。

Surface view



Cross-sectional view

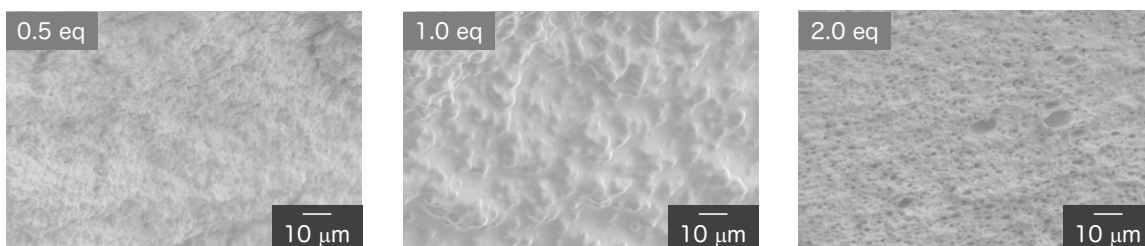
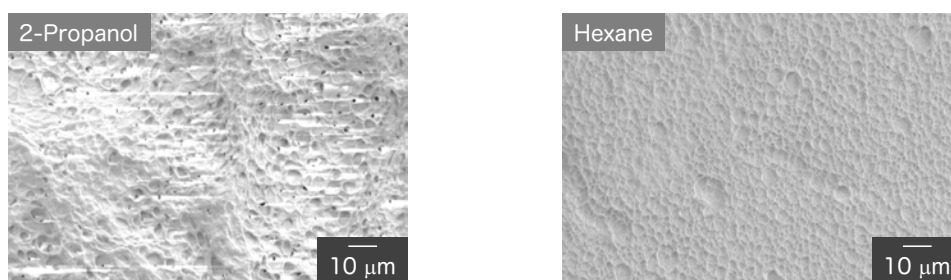


図 28 多孔性PVA膜における調製時のポリジメチルシロキサンポリマーの添加量の影響について (PVA水溶液に対する体積比)  
上段：表面、下段：断面

図 29 にヘキサンを抽出溶媒に用いた場合の結果を示す。2-プロパノールを用いた場合には細孔が確認できなかったのに対して、極性の低いヘキサンを用いて抽出すると膜の断面に細孔が高密度で存在していることが認められた。以上のことから、抽出対象のポリマーの極性に類似した抽出溶媒を選択することが重要であることが

Surface view



Cross-sectional view

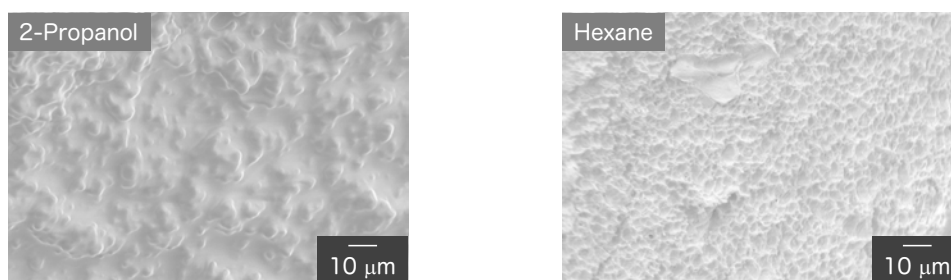


図 29 多孔性PVA膜におけるポリジメチルシロキサンポリマーの抽出溶媒の影響について  
上段：表面、下段：断面



明らかとなった。

本研究項目では、液体同士の相分離（液－液相分離）を活用して多孔質構造の形成を検討しており、エマルジョン形成における最適組成の範囲について検討した。表3はPVA水溶液（5wt%）を用いた場合のPVA水溶液とポリジメチルシロキサンポリマーの仕込み時の組成比をまとめたものである。組成比が33:67や25:75のようにポリジメチルシロキサンポリマーが過剰になっている場合、エマルジョンの形成が難しいことが明らかとなった。PVA水溶液に対してポリジメチルシロキサンポリマーが相対的に増えるほど、形成される細孔が高密度になり、細孔間が連続的につながっている連通管構造が形成される。しかしながら、40:60の組成比を超えるとエマルジョンが不安定化してしまうため、上限となる閾値は40:60と推察される。

表3 液－液相分離によるエマルジョン形成

仕込み組成 PVA : PDMS	PVA aq (5wt%)
75 : 25	○
67 : 33	○
60 : 40	○
50 : 50	○
40 : 60	○
33 : 67	×
25 : 75	×

次に、PVA水溶液とポリジメチルシロキサンポリマーの組成比を40:60に固定しておき、PVA水溶液の濃度の違いによるエマルジョン形成について検討した。表4に組成比が50:50および40:60の場合のエマルジョン形成能をPVA水溶液の濃

表4 液－液相分離によるエマルジョン形成

Concentration of PVA aq (wt%)	PVA : PDMS (by vol)	
	50 : 50	40 : 60
3	○	○
4	○	○
5	○	×
6	○	×
10	×	×

度ごとにまとめた結果を示す。ポリジメチルシロキサンポリマーの組成が低い場合は PVA 水溶液の濃度は 6wt%までエマルジョン形成が可能であり、ポリジメチルシロキサンポリマーの組成が高くなると PVA 水溶液の濃度は 4wt%まででエマルジョン形成が可能であった。PVA 水溶液の組成比が高いということは、水の存在量が多いことと等価であり、ポリジメチルシロキサンポリマーとの混合によりエマルジョン形成が起こりやすくなる。しかしながら、PVA は分子内に極性の高い水酸基を有しており、溶液中での絶対量が増大するとポリジメチルシロキサンポリマーとの分離を誘導するため、PVA が過剰になるとエマルジョン形成には不利になると考えられる。このため、PVA 水溶液の濃度が 4wt%程度の組成比において、安定性の高いエマルジョンが形成可能であり、本研究項目でねらいとしている多孔性 PVA 膜の創製には最適である。次年度は多孔性 PVA 膜の細孔内にモノマーもしくはポリマーを充填させてポリマーアロイの創製について検討する。

### (3) 新規ポリマーアロイの創製：普遍性の検討

#### ・天然高分子へのグラフト鎖導入によるアロイ化

天然高分子であるセルロースを基本骨格に有するセルロースアセテートは、工業用材料としての利用実績があり、かつ自然界にて生分解性が期待できるポリマー材料である。図 30 に示すように、分子内に水酸基が一部残されているため、この水

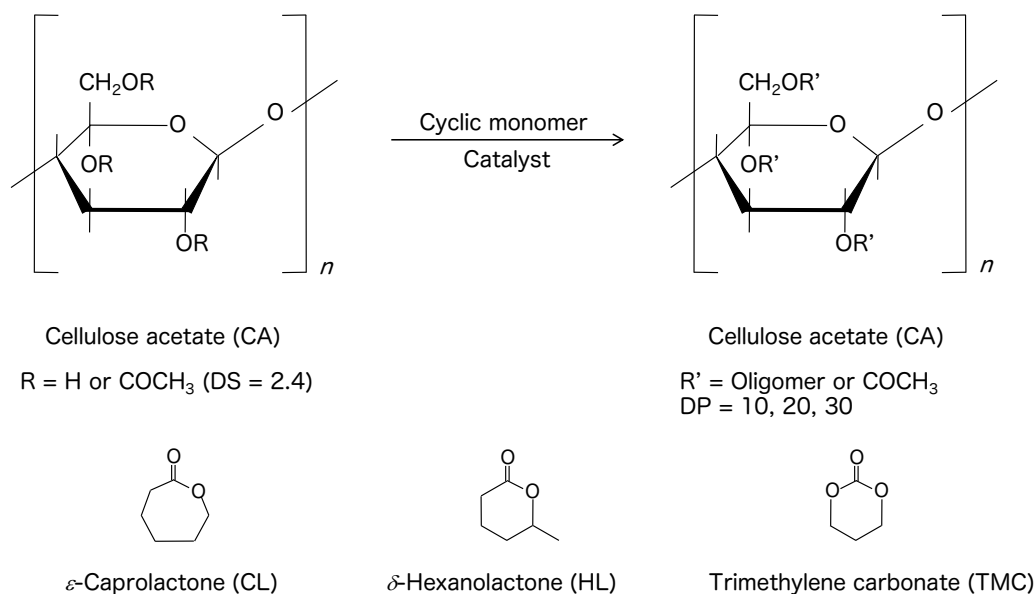


図 30 セルロースアセテートへのオリゴ鎖の導入と開環重合性モノマー

酸基を反応開始点としてオリゴ鎖を導入し、機能化が期待できる。本研究項目では、主として環状ラクトンおよび環状のカーボネートをモノマーとして水酸基に反応させてオリゴ鎖を導入し、ポリマーアロイ化について検討した。具体的には、 $\epsilon$ -カプロラクトンとその異性体である $\delta$ -ヘキサノラクトン、トリメチレンカーボネートを環状モノマーとして選択した。このうち、 $\epsilon$ -カプロラクトンから得られるポリマー鎖は結晶性が高く、 $\delta$ -ヘキサノラクトンおよびトリメチレンカーボネートから得られるポリマー鎖は非晶性となっている。

所定量のセルロースアセテートをテトラヒドロフランに溶解し、ここに環状モノマーおよび塩基性触媒を加えて室温で開環重合を行った。安息香酸の添加による反応停止後、再沈殿法によりポリマーを回収した。得られたオリゴ鎖導入セルロースアセテートからキャスト膜を調製し、種々の物性評価を行った。図 31 に製膜後の写真を示す（写真中に膜厚を表示した）。セルロースアセテートはアセチル基の置換度が 2.4（セルロース中の全ての水酸基がアセチル化されると置換度が 3.0）であるため、全水酸基の 20%相当の水酸基が残されており、環状モノマーの重合の起点として利用できる。全ての水酸基が重合の起点になると仮定し、オリゴマーの重合度が主として 30 となるように環状モノマーを反応させた。オリゴマーをグラフト鎖とするセルロースアセテートは、環状モノマーの種類によらず 90%程度の収率で回収された。

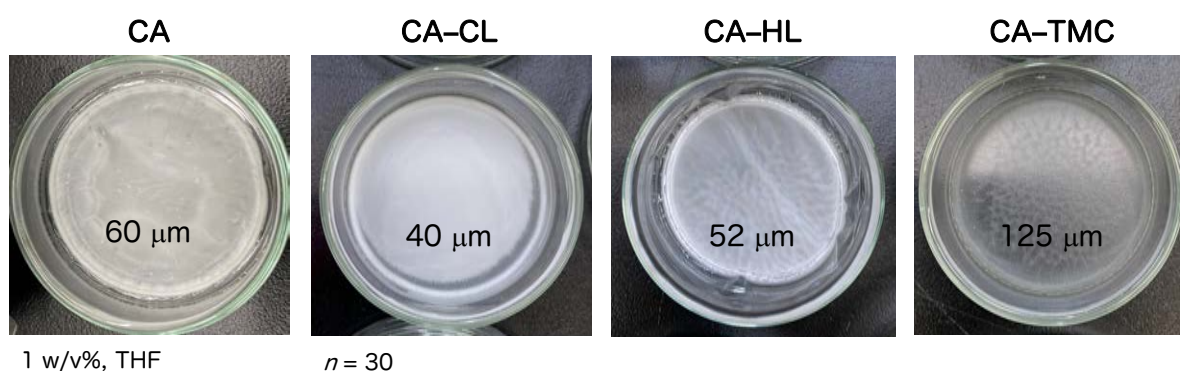


図 31 セルロースアセテートおよびオリゴ鎖導入セルロースアセテートの製膜

図 31 に示すように、セルロースアセテート膜および $\epsilon$ -カプロラクトンを反応させたものは、白濁した膜が得られた。オリゴ鎖として導入したポリ $\epsilon$ -カプロラクトン鎖の結晶性が高いため、オリゴ鎖の凝集が生じて光を散乱させているためと考えられる。一方、 $\delta$ -ヘキサノラクトンやトリメチレンカーボネートを反応させたものは

透明性が向上していることが明らかとなった。グラフト鎖の導入により、セルロースアセテート鎖間の凝集力が弱められた結果、透明性の高い膜が得られたと考えられる。また、それぞれの膜厚は、 $\epsilon$ -カプロラクトンの導入によって  $40\ \mu\text{m}$  まで薄くなり、 $\delta$ -ヘキサノラクトンやトリメチレンカーボネートを導入することで  $52\ \mu\text{m}$  および  $125\ \mu\text{m}$  と膜厚の増大が認められた。オリゴ鎖の導入により、セルロースアセテート間の凝集力が弱められ、ポリマー鎖のパッキングがルーズになったためと考えられる。

次に、 $\epsilon$ -カプロラクトンのみから得られるオリゴ鎖の結晶性を低下させるために、 $\delta$ -ヘキサノラクトンとの共重合体を創製し、キャスト膜を作製した。図 32 にその写真を示す。重合度が 20 となるように両モノマーを仕込み、図のような透明性の高いキャスト膜が得られた。膜厚は  $20\ \mu\text{m}$  であり、図から確認できるように自己支持性の高い膜が得られることが明らかとなった。先の図 31 に示したように、それぞれの単独重合体の場合、膜の白濁が認められたが、共重合体としてセルロースアセテートの側鎖に導入することにより、高い透明性が確保できることを見いだした。導入されたオリゴ鎖間の絡み合いに規定された凝集力によるものと考えられる。

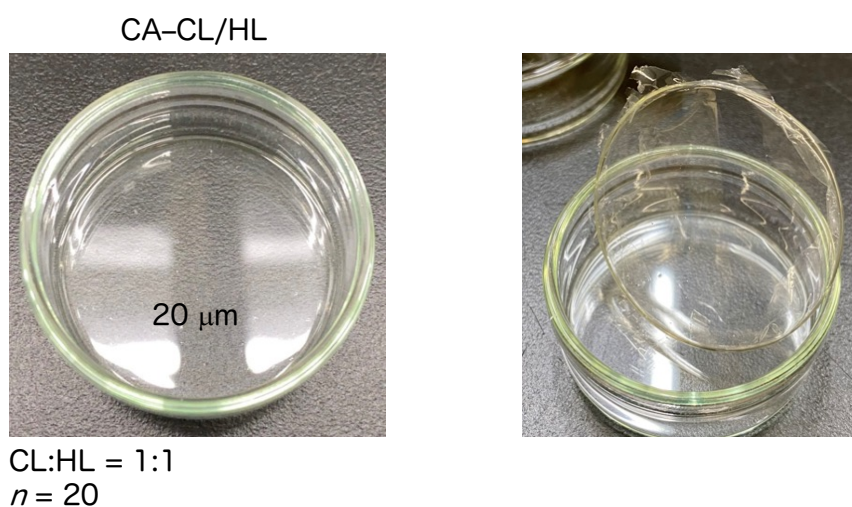


図 32 共重合体のオリゴ鎖導入セルロースアセテートの製膜

以上の膜を用いて、引張試験による力学特性の変化について解析した。表 5 に結果を示す。セルロースアセテートに $\epsilon$ -カプロラクトンを作用させて得られた膜は、ヤング率の増大と破断伸びの低下が認められた。凝集力が増大したことによる影響と考えられる。 $\delta$ -ヘキサノラクトンを用いた場合においても類似の挙動が認められた。非晶性のオリゴ鎖が導入されたと思われるが、力学特性に顕著な違いは確認できなかった。トリメチレンカーボネートを用いた場合、ヤング率の大幅な低下と破

断伸びの増大が認められ、膜自体が柔らかくなり、かつ伸びやすくなっていることが示された。このような傾向は $\epsilon$ -カプロラクトンと $\delta$ -ヘキサノラクトンの共重合体においても認められた。図 32 に示した透明性の高い膜は、もとのセルロースアセテート膜よりも柔らかく、かつ伸びる素材に力学特性が変化したことが明らかとなった。

表5 ポリマーアロイ化による力学特性の変化

	Young's modulus (MPa)	Elongation at break (%)
CA	9.7	4.2
CA-CL	11.5	2.8
CA-HL	9.0	2.6
CA-TMC	0.9	12.8
CA-CL/HL	1.0	6.3

オリゴ鎖を導入したセルロースアセテート膜の表面特性について、水に対する濡れ性を評価した。図 33 にその結果を示す。オリゴ鎖を導入する前のセルロースアセテート膜では、水の滴下直後が 57 度であり、60 秒間の観察により 54 度まで低下した。これに対して、 $\epsilon$ -カプロラクトンと $\delta$ -ヘキサノラクトンの共重合体の膜においては、共重合組成が 1 : 4 および 4 : 1 の仕込み時のモル比のいずれにおいても疎水化していることが明らかとなった。

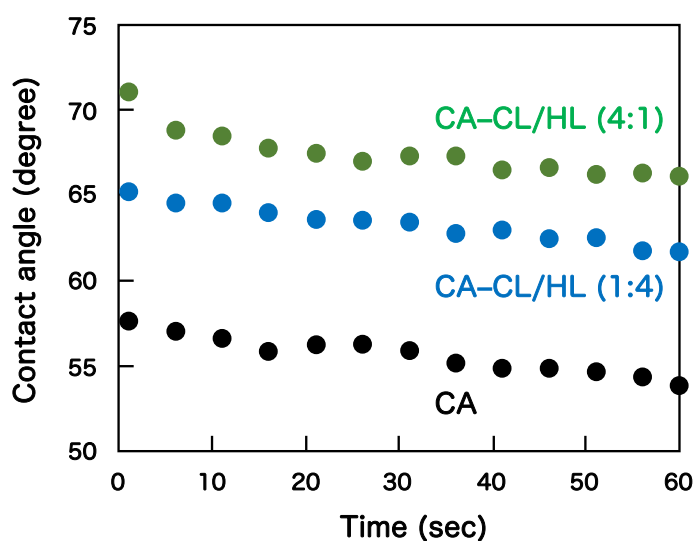


図 33 セルロースアセテートおよびオリゴ鎖導入セルロースアセテートの表面特性

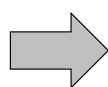
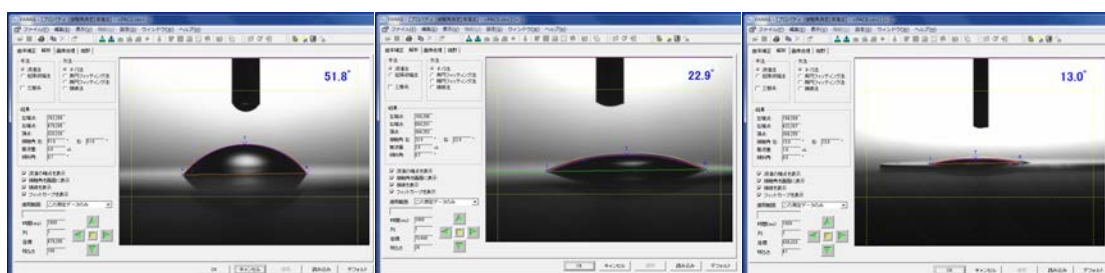
セルロースアセテート膜に残留していた水酸基から環状モノマーを反応させて疎水鎖が導入されたことにより、膜表面の特性が変化したと考えられる。組成比が 4 : 1 のオリゴ鎖を導入した膜の方が疎水性が強くなっていた。これは、 $\epsilon$ -カプロラク トンの組成が大きく、結晶性が高かったためであると考えられる。

以上のようにセルロースアセテートの水酸基にオリゴ鎖を導入することにより膜自体の力学特性や表面特性を変えることが可能であることを見いだした。主鎖であるセルロースアセテートとオリゴ鎖は化学的に結合を有しているものの、異種のポリマーから構成されるブレンド体であり、一種のポリマーアロイと考えられる。次年度はオリゴ鎖が結合している箇所を加水分解することで主鎖とオリゴ鎖が独立して存在するポリマーアロイの創製について検討する。

#### (4) 機械学習アプローチによる物性評価システムの構築

##### ・ポリマーアロイ表面の濡れ性評価システム

本研究項目では、新しい創製アプローチで得られたポリマーアロイの特性解析の一つとして、材料表面の濡れ性に関する評価を機械学習プログラムを用いて予測するシステム構築を検討する。図 34 に示すように、材料表面の濡れ性は水を滴下した時の画像を解析することにより表面と接している水滴とのなす角を接触角と定義して見積もることができる。水滴が静止した状態の測定は静的接触角測定法とよばれ、測定装置として汎用されている。装置で測定するためには所定形状の基板が必要であるため、測定用の試料調製が必須となっている。そこで、水滴が材料表面に付着している画像さえあれば接触角を見積もるシステムが構築できれば、測定用の



コンピューターに学習させて水滴の形状のみから接触角を見積もる

図 34 表面特性の一つである水に対する接触角をコンピューターに学習させる

試料調製が不要になり、材料の大きさや形状によらず評価可能となる。

人工知能や機械学習、深層学習（ディープラーニング）は、図 35 に示すような分類になっている。私たちの思考プロセスと類似した情報処理技術全般に対して、プログラムで実行できる人工知能があり、このうち私たちが学習と捉えている作業をコンピューターで実行するものを機械学習とよび、さらにパターンやルールを発見するために必要な特徴を抽出できるものを深層学習とよんでいる。

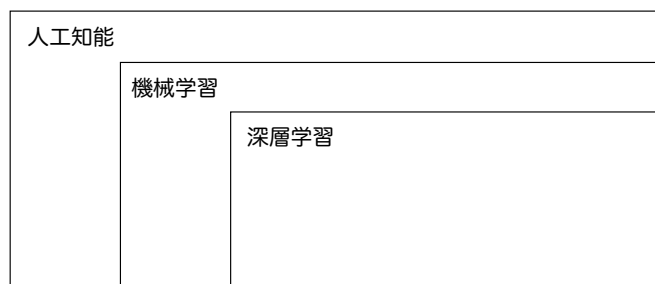


図 35 人工知能からディープラーニングまで

これらの中で、本研究では入力されたデータからパターンやルールを見つけ出し、新たなデータに適用させることによって結果を予測することが可能となる機械学習に着目した。図 36 には機械学習における学習方法を示している。教師あり学習は正解のラベルを付けたデータを学習する方法であり、文字や画像の認識や予測に利用される。一方、教師なし学習は正解のラベルを付けていないデータを学習する方法であり、クラスタリングのような分類・グループ分けに利用される。この他にも、強化学習とよばれる方法があり、試行錯誤を行い報酬を与えることによって学習するものであり、ロボットの制御などに利用されている。

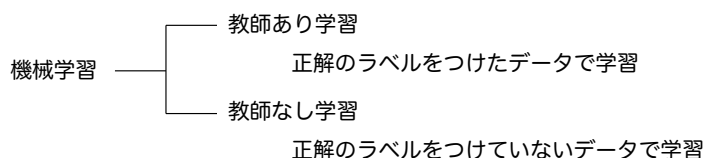


図 36 機械学習

本研究項目で機械学習の対象としている接触角測定は、図 37 に示すように  $\theta/2$  法とよばれる算出方法が用いられている。基板表面に付着した水滴に対して、図のように二等辺三角形 PRQ を考える。 $\theta_1$  で示した角度は角 PQR と同じであり、二等辺三角形であることから角 PRQ も  $\theta_1$  となる。すなわち接触角は  $\theta_1$  の 2 倍となる。こ

ここで点 Q は水滴の最も高い場所であり、点 R は基板と水滴の接触点である。従って、基板上に付着した水滴の画像から、点 R および点 Q を見つけ出すことができれば、 $\theta_1$  を見積もることが可能となり、この角度を 2 倍するだけで接触角  $\theta (= 2\theta_1)$  が求められる。実際には、図 37 の直径  $d$  (半径  $r$ ) および高さ  $h$  を求めることができれば、 $\tan \theta_1 = h/r$  の式が成立することになる。接触角  $\theta$  を求めたいので、 $\theta = 2 \tan^{-1} h/r$

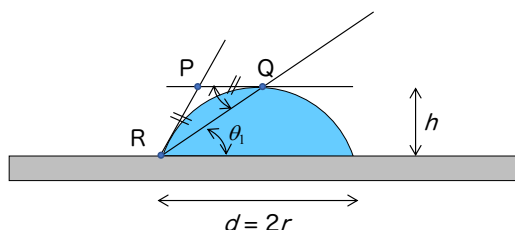


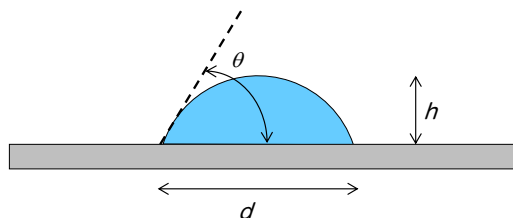
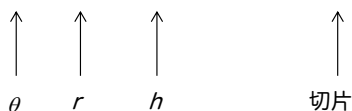
図 3 7  $\theta/2$ 法による静的接触角測定

の式から算出できる。

ここで、機械学習に用いる学習データの確保を行った。当研究室でこれまでに静的接触角測定装置を用いて測定した膨大なデータの中から、水滴の画像と実際に求められた接触角のデータのセットを合計 420 点用意し、このうち 210 点を学習用のデータとし、残りの 210 点をテスト用のデータとした。仕分けはランダムに行った。接触角を求めるための重回帰分析の式を図 38 のように表し、ここで必要となるパラメータについて図中に示した。画像データから基板と水滴の接触点(左右 2 箇所)を見つけて出すことにより水滴の直径および直径の midpoint の位置が求められる。この midpoint と水滴の上端部の交点が水滴の高さであり、交点の部分が図 37 の点 Q に相当する。この結果、半径  $r$  と高さ  $h$  の値が画像解析から求められ、接触角が計算できる。

重回帰分析

$$Y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + \dots + b$$



420 点のデータ (学習用 : 210 点、テスト用 : 210 点)

図 3 8 重回帰分析による水滴の画像から得られた接触角および高さ、接地面の径の学習



事前に準備していた 420 点の接触角のデータを用いて重回帰分析の式を求めた。その様子を示すキャプチャー画像を図 39 に示す。半径および高さの項に存在する係数はそれぞれ-0.0281 および 0.0625 であり、定数項は 48.4411 であった。

OLS Regression Results				coef	std err	t	P> t	[0.025	0.975]	
Dep. Variable:	C.A.(°)	R-squared:	1.000	const	48.4411	0.220	220.433	0.000	48.009	48.873
Model:	OLS	Adj. R-squared:	1.000	r(um)	-0.0281	9.74e-05	-288.121	0.000	-0.028	-0.028
Method:	Least Squares	F-statistic:	7.573e+05	h(um)	0.0625	0.000	530.053	0.000	0.062	0.063
Date:	Wed, 14 Oct 2020	Prob (F-statistic):	0.00	Omnibus:	13.735	Durbin-Watson:	0.309			
Time:	11:46:03	Log-Likelihood:	621.69	Prob(Omnibus):	0.001	Jarque-Bera (JB):	14.418			
No. Observations:	420	AIC:	-1237.	Skew:	0.438	Prob(JB):	0.000740			
Df Residuals:	417	BIC:	-1225.	Kurtosis:	2.764	Cond. No.	1.36e+05			
Df Model:	2									
Covariance Type:	nonrobust									

$$\theta = -0.0281 \times r + 0.0625 \times h + 48.4411 \text{ で算出できる}$$

図 39 420のデータに基づく重回帰分析の式

次に水滴の画像から半径と高さを算出する方法として、画像データの二値化処理を行い、コントラストを明瞭化（境界面の識別が容易）した画像データに変換した（図 40）。二値化後のデータは水滴を滴下したシリンジのシルエットからシリンジの直径  $d'$ （既知の長さ）から水滴の半径  $r$  と高さ  $h$  を算出することができる。

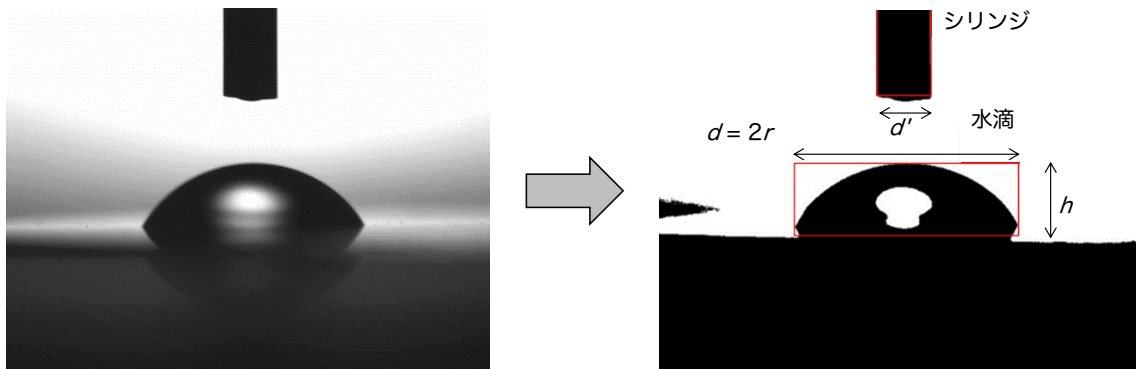
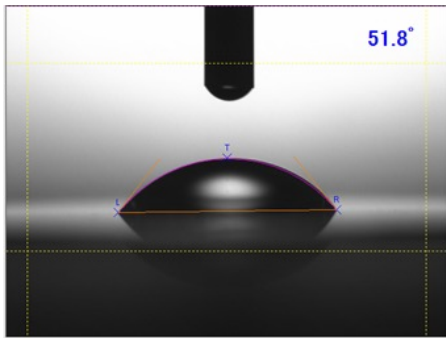


図 40 画像の二値化による接地面の径と高さの算出

重回帰分析の式の精度を見積もるために、静的接触角測定装置から得られたデータ 5 点（図 41 の表中のハイライト部分）を用いて計算させることにした。図 41 に計算結果のキャプチャー画像を載せている。その結果、5 点のデータ全てにおいて、0.1 度程度の差異しか認められず、学習データおよびテストデータともに 0.999 以上の精度で接触角が予測できることが明らかとなった。



時間[秒]	$\theta$ [°]	r[ $\mu$ m]	h[ $\mu$ m]
1	51.8	1543.3	748.9
2	49.9	1567.6	729.5
3	48.8	1587.1	719.8
4	48.1	1591.9	710.0
5	47.9	1596.8	710.1

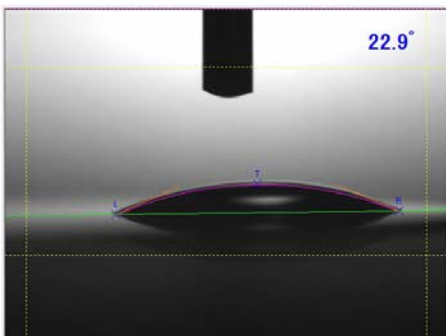
```
In [12]: df_future = pd.read_csv("PAC2 test.csv", encoding='cp932')
         result.predict(sm.add_constant(df_future[X_name]))

Out[12]: 0    51.893940
         1    50.000048
         2    48.846770
         3    48.099910
         4    47.968601
         dtype: float64
```

学習データ：0.999722  
テストデータ：0.999724

図4-1 二値化画像の直径と高さから見積もられた静的接触角と実際のデータの比較①

さらに静的接触角測定装置から得られたデータ5点（図42の表中のハイライト部分）を用いて同様に接触角を見積もった。その結果、実際のデータとおよそ5度の差異が生じることが明らかとなった。



時間[秒]	$\theta$ [°]	r[ $\mu$ m]	h[ $\mu$ m]
1	22.9	1991.1	403.7
2	22.8	2000.9	403.7
3	22.3	2000.9	393.9
4	22.3	1996.0	393.9
5	21.8	1996.0	384.2

```
In [14]: df_future = pd.read_csv("PAC5 test.csv", encoding='cp932')
         result.predict(sm.add_constant(df_future[X_name]))

Out[14]: 0    17.761771
         1    17.486663
         2    16.874548
         3    17.012103
         4    16.406235
         dtype: float64
```

実際のデータと約5°のずれ

図4-2 二値化画像の直径と高さから見積もられた静的接触角と実際のデータの比較②

予測値が測定データと大きな誤差が生じた原因として、学習データの多様性が欠けていたことが考えられる。図41および図42の画像に示すように、接触角が50度および20度程度の予測を行っており、もとの学習データに偏りが生じていると、

特定の角度を示す領域では高精度に予測できるが、その他の領域においては予測精度が低下する問題点があった。このため学習データの多様性と予測精度を広範囲に高めることの関連について検討を進める必要があり、次年度の課題と考えられる。

## 7. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕

計 0 件

〔学会発表〕

計 5 件（うち招待講演 0 件／うち国際学会 0 件）

- [1] 加藤亮, 渡邊順司: ミクロゲルエマルジョンを利用したシリコン多孔質膜の構築. 第 70 回高分子討論会, 1Pc041, 2021 年 9 月 6 日, オンライン.
- [2] 渡邊順司, 高岸郁哉, 廣田雄紀: 可塑剤の移行抑制に向けた軟質ポリ塩化ビニルの創製. 第 70 回高分子討論会, 3T01, 2021 年 9 月 8 日, オンライン.
- [3] 加藤亮, 渡邊順司: シリコン架橋膜の多孔質化と充填剤が膜強度に与える影響. 第 32 回エラストマー討論会, B-5, 2021 年 11 月 24 日, 九州大学稲盛財団記念館, 福岡 (ハイブリッド).
- [4] 岩見帆香, 渡邊順司: ポリ塩化ビニル存在下における液状モノマーを利用した高分子可塑剤の創製と成形膜の可塑化効果. 第 31 回日本 MRS 年次大会, J-O14-003, 2021 年 12 月 14 日, パシフィコ横浜ノース, 神奈川 (ハイブリッド).
- [5] 加藤亮, 渡邊順司: ハイドロゲルエマルジョンを利用したシリコン多孔質膜の構築及び透過性. 第 31 回日本 MRS 年次大会, J-O14-005, 2021 年 12 月 14 日, パシフィコ横浜ノース, 神奈川 (ハイブリッド).

〔図書〕

計 0 件

〔産業財産権〕

該当なし

## 8. 当該年度のまとめ

本報告書では令和 3 年度の研究成果についてまとめた。基本的には「5. 研究の方法」に記載した年度計画に沿って実施された。特に今年度は、多孔質固体を利用したポリマーアロイ創製、天然高分子へのグラフト鎖導入、機械学習アプローチに

よる濡れ性評価システムについて、新たに着手した。なお、共同研究者である申鶴雲副教授（北京化工大学）との共同研究については、COVID-19による渡航制限が継続されたことから今年度も見合わせることにしたが、研究推進の進捗状況への支障はなかった。

## 9. 次年度の研究計画と見通し

次年度の研究計画は以下の予定である。

- ・ポリ塩化ビニルのアロイ化および可塑化（ペースト系）
- ・多孔性ポリマー膜の創製
- ・多孔性ポリマー膜のアロイ化（固相系）
- ・天然高分子へのグラフト鎖導入によるアロイ化
- ・ポリマーアロイ表面の濡れ性評価システム
- ・ポリマーアロイの環境適合性の評価

## 10. 謝辞

本報告書の研究成果は、以下の学生の協力によるものである。名前を記すとともに、あらためて感謝申し上げます。

甲南大学理工学部機能分子化学科卒研究生

加藤 亮、和田愛耶、李 孝央、名坂和真

甲南大学大学院自然科学研究科化学専攻

廣田雄紀、岩見帆香

## 11. 参考文献

- [1] 山下順也, 塩谷正俊, *炭素* **2002**, *204*, 182.