

Aquatic Functional Materials News



October 2022 ▶ No. 14

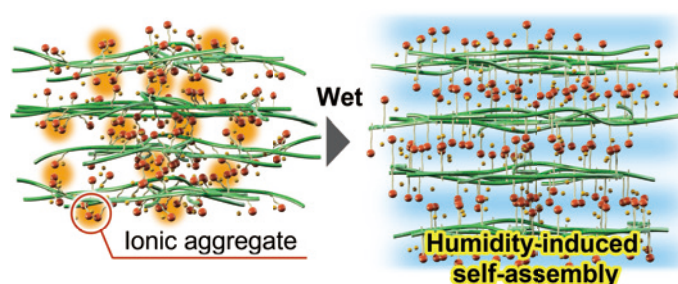
文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型) (No. 6104) 令和元年-5年度

水圏機能材料:環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成

水圏機能材料:注目の研究 「吸湿性の利用に基づく水圏機能材料開発」

ポリジメチルシロキサン (PDMS) は表面エネルギーが低く、疎水性のポリマーとして有名です。そのため、PDMS に親水性を付与することは、新たな水圏機能性材料の創製につながります。本新学術領域研究において私は、ポリシロキサンの全モノマー単位にアミン塩酸塩を導入することで水溶性のポリシロキサンを合成しました。このポリマーは相対湿度 80% の湿潤状態では水あめのように流動性をもちますが、乾燥状態では堅硬性が発現します。レオメータ測定にて弾性率を定量評価したところ、乾燥によって弾性率が 1 億倍上昇することがわかりました。身近な物質で例えると、卵黄の弾性率からフッ素樹脂の弾性率へと変化したことを示します。弾性率の変化は可逆であり、吸湿量に応じて 1 億倍という広いレンジで弾性率を制御できます。PDMS はガラス転移温度が低くこれまで柔軟材料として広く利用されてきたため、私が開発した水溶性ポリシロキサンはユニークな材料といえます¹⁾。

さらに A03 班と共同研究を進めることで、開発したポリシロキサンがラメラ状に自己集合し、加湿で自己集合の秩序が向上する現象を見いだしました²⁾。中和度の検討や PDMS との共重合体の評価によって、分子内および分子間でのイオン凝集や主鎖のコンフォメーションが加湿による高秩序化と関係することも明らかとなりました。最近では、このポリマーが特異的な濡れ性表面を提供することもわかってきました³⁾。引き続き領域内での共同研究によって吸湿性を利用した新たな水圏機能材料を開発していきます。(名大院工・原光生)



1) M. Hara, Y. Iijima, S. Nagano, T. Seki, *Sci. Rep.*, **2021**, *11*, 17683.

2) M. Hara, A. Kodama, S. Washiyama, Y. Fujii, S. Nagano, T. Seki, *Macromolecules*, **2022**, *55*, 4313-4319.

3) M. Hara, Y. Ueno, S. Nagano, T. Seki, *J. Fiber Sci. Technol.*, in press.

若手の研究紹介

水圏機能性液晶ナノ構造膜の開発と構造制御

濱口 和馬

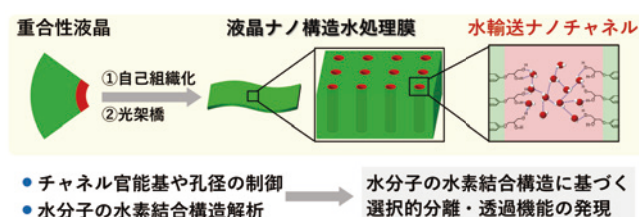
東京大学 博士後期課程 3 年

A01 計画研究・加藤グループ



水処理膜の新たな機能化に向けて、水の構造と分離特性の相関を理解することは重要です。本研究では、官能基が集積したナノチャンネルを有する液晶ナノ構造水処理膜における官能基と水分子の構造の相関解明、および新たな機能の発現を目指しています。現在までに、ナノチャンネルの官能基をカチオンからヒドロキシ基に変化させると、

チャンネル内の水分子がバルク状態よりも秩序だった水素結合構造を形成することを見出しました。今後は水処理特性や他の親水性官能基を用いた場合の影響を調査し、水処理膜の機能設計に向けた水圏機能材料の学理構築を目指します。



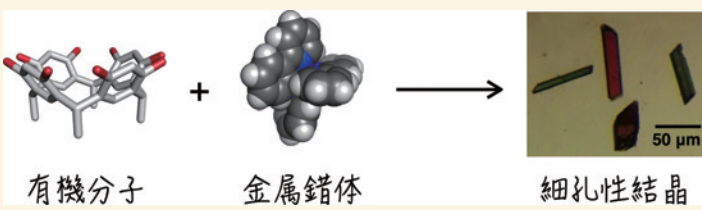
水圏で形成される有機無機複合体結晶の創出と機能開拓



堀内 新之介
東京大学
講師

単結晶 X 線構造解析は、結晶内部に含まれる分子の位置や配向を原子レベル ($\times 10^{-10} \text{m}$) の分解能で明らかにできる強力な分析手法です。近年、結晶にナノレベルの均一な穴が空いている細孔性結晶が、有機小分子の構造解析に有効であることが示されました。本研究では有機分子と金属錯体を水圏で集合化させて得られる細孔性結晶を

用いて、細孔内部に含まれる水分子の集合構造と性質を明らかにします。放射光分光や計算科学の結果と照らし合わせることで、細孔界面の水分子の構造と性質の相関関係を明らかにします。



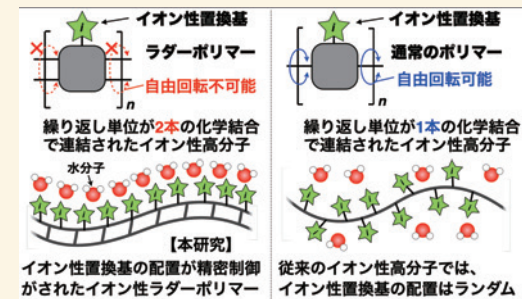
イオン性ラダーポリマーに基づく水圏機能材料構築学の創成



石割 文崇
大阪大学
講師

イオン性置換基を持つ高分子は、特異な水との相互作用により多様な物性を発現します。このイオン性高分子の主鎖を、二本以上の化学結合で結合されたポリマーであるラダーポリマーにしてみるとどうなるでしょうか？ラダーポリマーでは主鎖に沿った自由回転が不可能であるため、導入されたイオン性官能基の配向や、主鎖に対する相対的位置を制御することが可能であり、従来のイオン性高分子とは全く異なる性質を示す可能性があります。本研究では、このようなイオン性ラダーポリマーに

基づき、新たな水圏機能材料の開発に挑戦します。

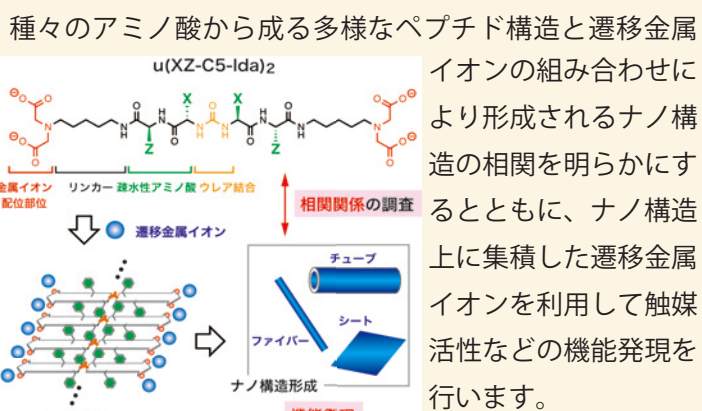


水圏環境で自己集合化する金属イオン配位駆動型超分子ペプチドの開発と機能発現



堤 浩
東京工業大学
准教授

水中で複数の相互作用を協奏的な駆動力として任意の構造のナノ集合体を形成する人工分子のデザインは、水圏機能材料の創製において重要です。本研究では、水に親和性のあるペプチドを基盤として、遷移金属との配位結合をトリガーとしてさまざまなナノ構造体へと集合する両親媒性の自己集合化ペプチド材料の創製を実施します。

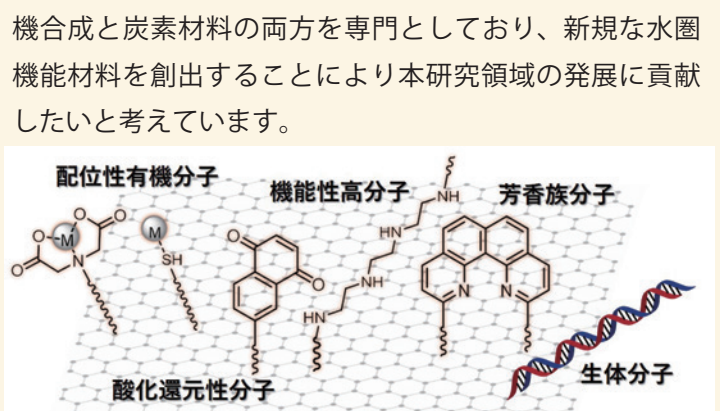


水中の分子・イオンと選択的に相互作用する機能性炭素材料の開発



仁科 勇太
岡山大学
研究教授

本研究では、分子認識可能な機能部位を炭素材料に付与し、水中に含まれる分子またはイオンと選択的に相互作用または除去する材料に展開します。炭素材料は水分野への実応用が広く行われていますが、原子・分子レベルでの構造制御が困難であるという理由から、化学的基礎研究の蓄積が十分とは言えない状況にあります。私は有機合成と炭素材料の両方を専門としており、新規な水圏機能材料を創出することにより本研究領域の発展に貢献したいと考えています。



摩擦 in-situ 赤外分光法による水潤滑ソフト材料の分子機構解明

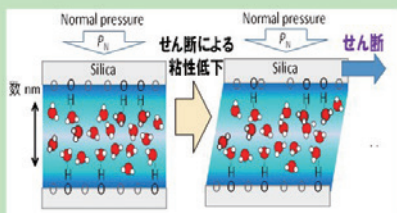


粕谷 素洋
公立小松大学
准教授

水潤滑ソフト材料は低環境負荷や高生体親和性といった利点があり、船舶用軸受けや医療用シリンジに利用されております。水潤滑材料間の水の構造・特性評価は埋もれた界面の動的挙動が対象であるために困難であり、学術的、系統的な理解が進んでおらず、材料改良や機械設計を大きく妨げる原因となっております。本研究計画では、

摩擦 in-situ 赤外分光装置を開発し、これを基に動的な水構造の観測に基づく低摩擦発現の機構の分子レベルでの解明を行うとともに、基材・潤滑剤の動的分子挙動の評価手法としての確立を目指します。

せん断下の動的な水構造の評価

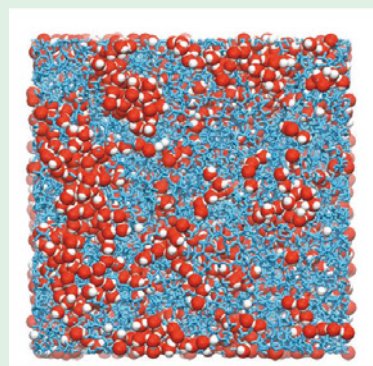


水圏における水分子の動的様態を評価するシミュレーション技術の開発とその応用



金 鋼
大阪大学
准教授

高分子中に水分子と水素結合する官能基が存在すれば局所的にネットワークが強く張られることから、いかに多くの水素結合ができるかが水圏機能材料の性能に直結するはずで、水分子は持っている水素結合の状態により特徴的な時間スケールが大きく異なります。そこで分子動力学シミュレーションによって、高分子の影響を受けた



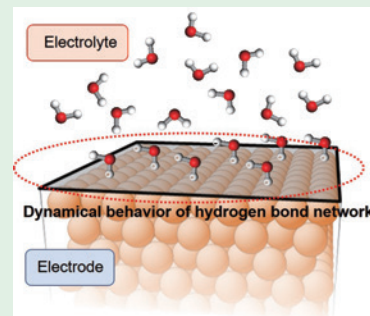
水分子が持つ水素結合の結合先・本数の起こり得る全ての状態とそのダイナミクスを詳細に解析し、水圏における水分子の動的様態の全貌を明らかにすることを目指します。

帯電界面における水素結合ダイナミクス の直接観察



池田 勝佳
名古屋工業大学
教授

材料表面と接する界面水の水素結合ネットワークの構造や動的振る舞いは、水圏機能材料の機能に大きな影響を及ぼします。界面水の挙動を理解するには振動分光計測が有効ですが、これまでの界面選択的な計測法には技術的な制約がありました。本研究課題では、1 meV から 500 meV までの広帯域を一挙に測定可能な新しい界面選択的振動分光法を活用して、帯電界面における水素結合構造を直接観察することを目指しています。様々な水圏

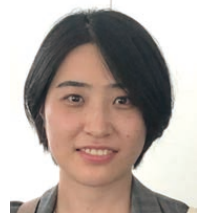


機能材料における界面水の構造と機能の関係を調べ、新規機能の創製とそのメカニズム解明に努めます。

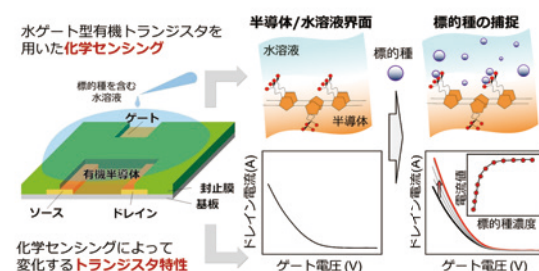
若手の研究紹介

水圏において駆動する有機トランジスタの開発と化学センシングへの応用

佐々木 由比
東京大学 特任助教
A01 公募研究・南グループ



水を構成部材に採用した水ゲート型有機トランジスタでは、半導体上にキャストした水溶液はトランジスタの誘電体層として機能します。水圏における化学種が、分子認識能を有する半導体界面で捕捉されると、その認識情報は半導体層のキャリア変化として伝達されます。すなわち、標的種の種類や濃度に応じて電気特性が定量的に変化するため、本デバイスは化学センサとして機能します。本研究では、化学センシングを指向した水ゲート型有機トランジスタを開発し、半導体 / 水溶液の界面を用いた



水圏分子認識に基づく高感度検出を目指します。

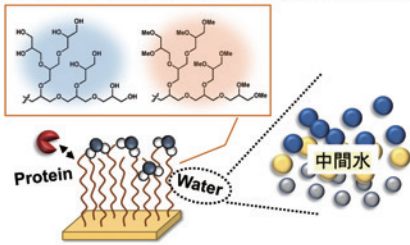
中間水を有する分岐ポリグリセリンの血液適合性材料表面の最適化



大谷 亨
神戸大学
准教授

本研究では、分子構造と分子量に分布のない枝分かれ状分子（ハイパーランチポリグリセロール及びポリグリセロールデンドリマー）に着目し、枝分かれ度の違いと化学修飾を通じて水の構造を定量的に変化させ、水の構造と分子構造パラメータとの相関性を明らかにします。その上で、血液適合性の指標となるタンパク質吸着及び細胞接着を評価し、水の構造と血液適合性との関連性を明らかにすることで、独自の血液適合性材料としての学術的根拠を得ます。

高分子構造/密度/膜厚と水の構造・血液適合性との相関性



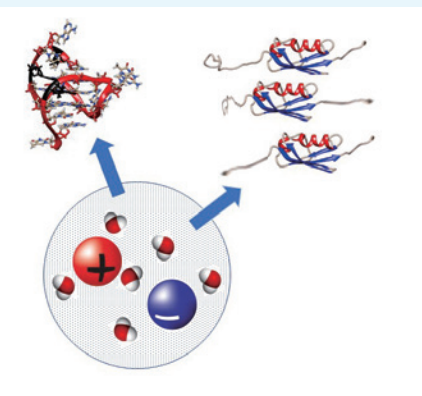
これらの研究によって生体材料科学と水の構造物理化学とを融合した学理の構築を目指します。

生体分子の構造や相互作用を変化させる場の水和状態の解析



藤田 恭子
東京薬科大学
講師

細胞内はタンパク質やその他の高分子等で込み合っており、水分子は自由水ではなく束縛水として存在していると考えられています。このような束縛水環境下で進む諸反応が生理機能発現の鍵を握ると予測されます。本研究はイオン液体の構造を選択し、含水率を連続的に変化させながら、自由水 / 束縛水量や水素結合ネットワーク状態などを変化させた場の構築を進めます。このような場を用いて、生体分子の高次構造や相互作用に及ぼす水の影響について解析します。

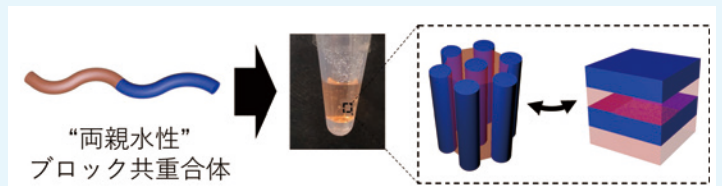


選択的水和による水圏メソスコピック秩序構造



檜垣 勇次
大分大学
准教授

双性イオン高分子で構成される両親水性ブロック共重合体の濃厚溶液が水圏で相分離して形成する格子状秩序構造を、「水圏ナノ分画場」と位置づけ、濃度や応力に誘導される秩序構造転移現象や、分画された水の構造を研究しています。これまで「親水性・疎水性」と単純に認識されていた親水性高分子をその水和状態で識別することで、濃度や応力に応じてメソスコピックな構造や水和水の状態が変調される新たな高分子集合体の創出を目指しています。



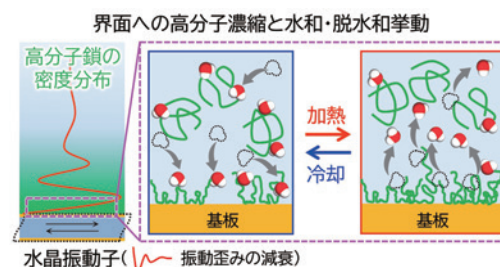
若手の研究紹介

界面における温度応答性高分子の粘弾性解析に基づく水圏機能材料開拓

山岡 賢司
三重大学 博士後期課程 3年
A03 計画研究・藤井グループ



水圏で発現する高分子材料の生体親和性の制御には、界面での水和状態を理解し、構造と物性の関係を明らかにすることが重要です。本研究では水晶振動子マイクロバランスの界面選択性を活かし、基板近傍における温度応答性高分子ゲルの水和・脱水と挙動を粘弾性の観点から評価します。これまでに界面近傍では基板の影響により加熱・冷却に伴う高分子鎖の熱可逆的な水和・脱水と挙動が溶液状態とは異なることを明らかにしました。今後は高分子鎖の界面濃縮と水分子の状態との関係から、界面



における水分子の振る舞いの解明を目指します。



Aquatic Functional Materials

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型) (No. 6104) 令和元年-5年度

「水圏機能材料:環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成」

ニュースレター第14号(2022年10月発行)

■編集・発行 「水圏機能材料」総括班

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

東京大学大学院工学系研究科 加藤研究室内

<https://www.aquatic-functional-materials.org>