

JANUARY

2025

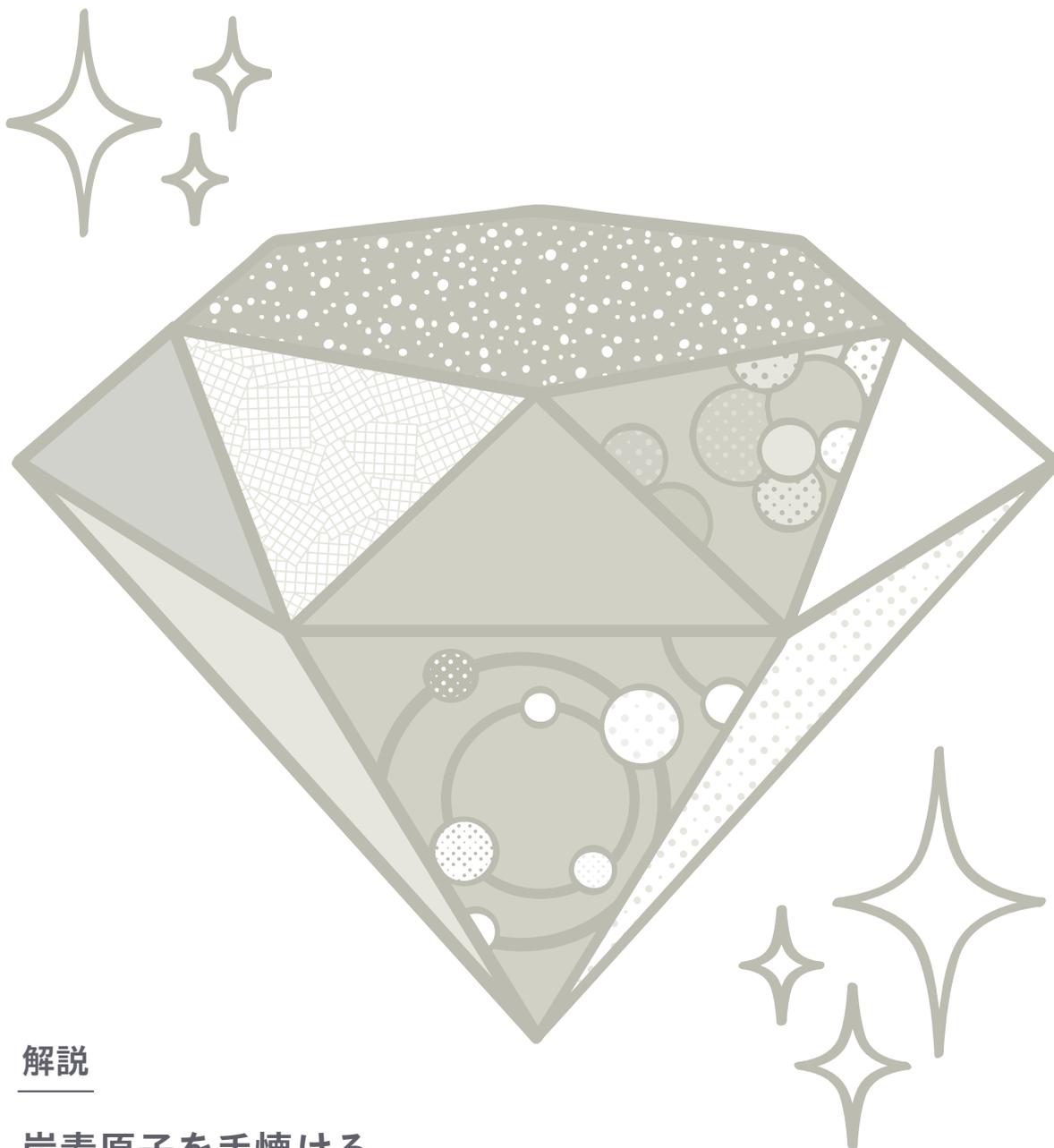
Vol.80

化学

CHEMISTRY 1

特集

ダイヤモンド革命



解説

炭素原子を手懐ける

精密な分子編集を志向した試薬開発

非晶高分子材料の構造解析と機能開拓

時間スケールに着目した材料開発

Suzuki Yasuhito Matsumoto Akikazu
鈴木 祥仁・松本 章一

液体を結晶化させないように冷却すると、ある温度でガラス転移が起こり非晶固体(ガラス)となる。水のように結晶化しやすい物質も、 $-137\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下で蒸着すると、結晶の水ではなくガラス状固体になることが知られている。また、多くの高分子は立体規則性が低く対称性が悪いいため、そもそも結晶化が難しく、非晶高分子に分類される。

液体とガラスの構造には大きな違いがない一方で、ガラス転移に関連した緩和時間は8~16桁変化する。急激に変化するダイナミクスを理論的に説明することはできておらず、ガラス転移やそれに関する問題は物性科学の最重要未解決問題とされている¹⁾。最近、ダイナミクスに着目した新しい観点に基づく有機ガラスおよび高分子ガラスの材料開発指針が提案されているので、ここで紹介する。

ディスプレイの寿命を10倍にする!?

スマートフォンなどに使用される有機ELディスプレイには、有機半導体が用いられている。各層の有機材料は蒸着によって作製された非晶質で、ガラス状態で使われているため、使用温度はその材料のガラス転移温度以下である。この非晶有機材料部分の寿命は何によって決まるのだろうか？非晶材料は緩和現象などにより長期間の使用で徐々に劣化する。これが有機ELディスプレイの寿命に影響を及ぼす一因と考えられる。なお、材料劣化は化学劣化と物理劣化に分類して議論することが多いが、分子パッキングの制御は物理的な安定性だけでなく化学的な安定性も高めると考えられている。

一般的に、非晶材料は複数の緩和過程をもつ。ガラス転移に関連した緩和を α 緩和と呼び、それよりも速い緩和を順に β 、 γ …と分類する。研究初期には、 β 緩和は官能基や側鎖由来の現象であると考えられていたが、JohariとGoldsteinによって側鎖をもたない分子のガラスにも β 緩和が存在することが明らかにされて以来、ガラスに普遍的に存在する緩和と認識されている(Johari-Goldstein緩和)。 α 緩和の時間スケールは理想ガラス転移温度で発散するため、非晶材料の劣化は β 緩和が支配的である。

2015年、Edigerらはこの β 緩和を制御する方法を新たに開発した²⁾。通常、バルク冷却では冷却速度に限界があるが、

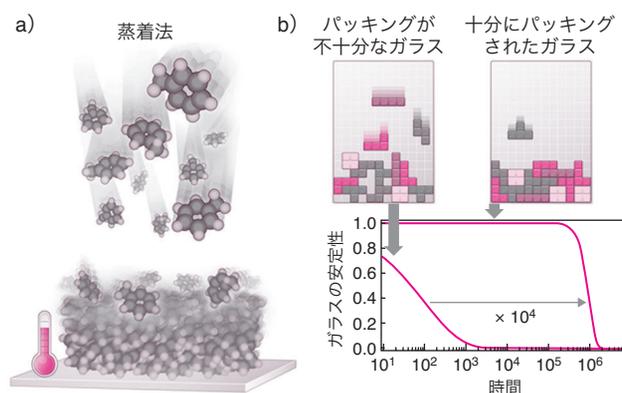


図1 蒸着法による安定なガラスの作製

a) 蒸着ガラスの概念図。b) 蒸着速度による蒸着ガラスのパッキングの制御およびその安定性。ガラスの安定性が 10^4 の時間スケールで向上した (Reproduced from [L. Berthier, M. D. Ediger, *Physics Today*, **69**, 40 (2016)], with the permission of the American Institute of Physics).

蒸着法では気体分子を低温の基板に蒸着し、分子レベルで迅速な冷却を可能にしている(図1a)。蒸着ガラスは蒸着条件によって物性を大きく制御することができ、とくに β 緩和の強度を系統的に制御できることが明らかになった。彼らは上から落ちてくるブロックを並べていく「テトリス」というゲームにたとえ、蒸着ガラスの分子配置の安定性について説明している(図1b)。蒸着速度が速すぎる場合、分子間に隙間が生じ安定なパッキングが実現されないが、蒸着に時間をかけることで分子がより安定な配置になり、結果として β 緩和強度が低下する。最も理想的にパッキングされた場合、 β 緩和が消失する可能性が示唆されている。逆にいうと、 β 緩和は理想的な分子配置からのズレの度合いを示す指標と考えることができる。 β 緩和が小さいガラスは非常に高い安定性を持ち、Logスケールで数桁の耐久性向上が示されている。この技術による蒸着ガラスを利用することで、ディスプレイ材料の寿命を数桁向上させることができる。

耐衝撃性を理解し制御する

興味深いことに、非晶高分子の弾性率はその化学構造にかかわらず2~4 GPaに収まっている。対照的に、破壊に至るまでにどれだけエネルギーを吸収できるかは高分子の種類

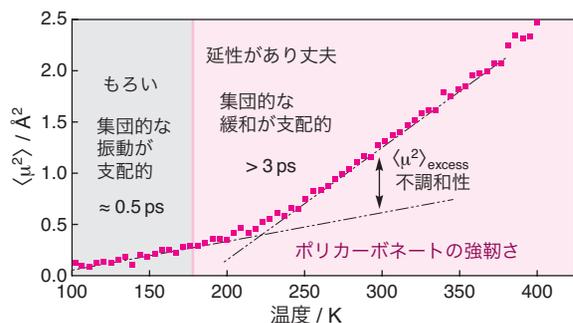


図2 ポリカーボネートの平均二乗変位 $\langle \mu^2 \rangle$ と余剰平均二乗変位 $\langle \mu^2 \rangle_{\text{excess}}$ の温度依存性^{3b)}

によって大きく異なる。ヘルメットや防弾チョッキなどでは、衝撃をどれだけ和らげられるかが重要な特性となる。飛行機、船、車に使用される繊維強化プラスチックも、衝撃への耐性が必須である。耐衝撃性を定量的に測定する手法としては、Charpy や Izod 衝撃試験があげられる。どちらもノッチ(切り欠き)を入れたサンプルに振り子式ハンマーを当てて破壊し、その際の吸収エネルギーを測定するが、試験片の固定方法や打撃位置に違いがある。これまでにさまざまな高分子材料の耐衝撃性が評価されており、ポリカーボネートが高い耐衝撃性をもつことが経験的に知られている。しかし、耐衝撃性の分子論的な起源についてはいまだ議論が続いている。

最近 Soles らは、中性子の準弾性散乱で得られるパラメータが耐衝撃性データと非常に高い相関をもつことを報告し、注目を集めている³⁾。準弾性散乱とは、散乱時にエネルギーのやりとりが生じる散乱である。この測定によって得られる動的構造因子は、原子の平均二乗変位と関係している。平均二乗変位は、原子が調和振動ポテンシャル内で振動する際の変位量と関係があり、低温では温度に比例して上昇するが、ある温度を超えると低温からの外挿値を上回る(図2)。この差にあたる「余剰平均二乗変位」が、耐衝撃性と非常に高い相関をもつことがわかった。余剰平均二乗変位は、原子の振動が周囲の原子に影響を与える運動に起因するとされ、衝撃が加わった際に効率的にエネルギーを分散させる能力と関連する。また、分子構造や非晶状態に依存することから、これをもとにした新たな耐衝撃性材料のデザインが進められている。

非晶構造制御による 3D プリント用樹脂開発

熱可塑性樹脂の加工プロセスは熔融プロセスと反応プロセスに分類できる。そもそも、重合反応は発熱反応であるため、重合熱を活用すればエネルギーをほとんど用いずに加工が可

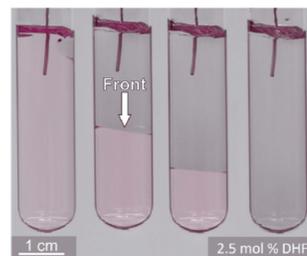


図3 ノルボルネン系モノマーのフロントル重合の例
Reprinted with permission from [O. Davydovich et al., *Chem. Mater.*, **34**, 8790 (2022)]. Copyright 2022 American Chemical Society.

能となる。最近、Moore らはノルボルネン系モノマーの開環メタセシス重合によるフロントル重合プロセスを開発した(図3)。フロントル重合とは、重合が界面を通じて次つぎに進行する反応である。一点に熱を加えると、その部分で重合が始まり、発生した反応熱によって隣接するモノマー部分も反応していくため、反応が伝播していき全体が硬化する。このとき、さまざまな形状で硬化させることができ、3D プリントや複合材料用の樹脂として使えることがわかった⁴⁾。このプロセスでは、分子レベルでの化学反応の時間スケールと、マクロレベルで伝播するフロント速度の制御が鍵となる。フロントル重合は応用の可能性が高く、近年、活発に研究されているが、実は1970年代から研究されている比較的古典的な重合手法の一つである。たとえば、メタクリル酸メチルのフロントル重合が報告されているが、急激な反応加速の制御やボイド(気泡)生成の抑制が課題とされていた。最近の研究で、液体状態からガラス状固体へ変化する際のモノマーとポリマーの非晶構造の差が、樹脂硬化の際のフラストレーションを引き起こす可能性が指摘されており⁵⁾、今後の樹脂開発には非晶構造変化を考慮する必要がある。

古典的に、液体やガラス状固体は分子が無秩序に配置された状態として説明されてきた。しかし、ランダムな配置のなかにもさまざまな構造がある。同じ材料でも異なる非晶構造が作製可能で、異なる物性を示すことがある。ここでは、とくにダイナミクス(時間スケール)に着目した最近の材料開発指針について説明した。ガラスとガラス転移は物理的に未解決の問題であり、構造とダイナミクスの関係を第一原理から説明することはいまだに達成されていない。さまざまなアプローチによる非晶材料の作製と、それらの構造やダイナミクスを測定する研究は、非晶材料の科学に大きな進展をもたらす可能性がある。 【大阪公立大学大学院工学研究科】

1) P. W. Anderson, *Science*, **267**, 1615 (1995). 2) a) H. B. Yu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 185501 (2015); b) L. Berthier, M. D. Ediger, *Physics Today*, **69**, 40 (2016); c) Y. Lee et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **15**, 8085 (2024). 3) a) C. L. Soles et al., *Macromolecule*, **53**, 6672 (2020); b) C. L. Soles et al., *Macromolecules*, **54**, 2518 (2021). 4) a) I. D. Robertson et al., *Nature*, **557**, 223 (2018); b) O. Davydovich et al., *Chem. Mater.*, **34**, 8790 (2022); c) J. E. Paul et al., *Nature*, **634**, 85 (2024) 5) a) Y. Suzuki et al., *Macromolecule*, **54**, 3293 (2021); b) Y. Suzuki et al., *Macromolecules*, **56**, 3731 (2023).