

国立大学法人京都工芸繊維大学基金奨学生実績報告書

所属・年次	工芸科学研究科 設計工学専攻 3年次
氏名	川口 美沙
奨学金支給年月（支給金額）	2021年 1月支給（100万円）

研究課題及び研究実績の概要

研究課題	懸濁液のレオロジー操作を目指した粒子のマイグレーションと微細構造に関する研究
------	--

近年、マイクロプラスチックによる海洋汚染が世界的な問題となっている。これに対し、微細流路中で超音波による粒子集束現象を利用し、フィルタによる回収が困難であった微小(数  $\mu\text{m}$ )なマイクロプラスチックを濃縮回収できることが実証された(Akiyama et al., 2020)。このような技術を用いた広大な海からのマイクロプラスチック回収の実現には、低圧力損失の高効率な懸濁液輸送の実現が急務である。また、液体中に固体粒子が分散する分散系懸濁液は、血液やインクといった身近にみられるものであり、その流動特性の理解は重要な課題である。

管内流れでは、電場や磁場のような外部からの物理的な入力がなくとも、粒子は慣性の影響により流れと直交する方向に移動し、速度勾配に起因する揚力と壁からの反力がつり合う力学的な平衡位置に集約する現象(Seegré&Silberberg, 1961)が生じる。先行研究(Stickel&Powell, 2005)により、懸濁液のレオロジー（実効粘度、非ニュートン性）と微細構造（懸濁粒子の空間分布）の関連性が示唆されていることから、粒子のマイグレーションを利用した懸濁液のレオロジー操作を着想した。

粒子のマイグレーションを利用したレオロジー操作の実現に向け、2つの課題に取り組んだ。1つは、微小流路を流れる懸濁液の見かけ上の粘度である実効粘度の評価が困難であること、もう1つの問題は、個々の粒子の運動や粒子-粒子、粒子-壁面間相互作用の影響が未解明であることである。これらの問題に対し、本研究では、圧力駆動される懸濁液流れのレオロジーコントロールのための微視的な粘度評価方法の検討と、慣性移動を利用したレオロジーコントロールのための知見を提供することを目的とし、①粘度式の適用が困難な「流れ」における実効粘度評価方法の検討(研究成果 2,4,5,7)と、②粒子の流下位置および運動に関連した局所的な実効粘度の時間・空間変化に着目した微視的な実効粘度評価(研究成果 1,3,6)を行った。

①に関して、数値計算手法の検討として、並列計算効率に優れ計算メモリの削減が可能な正規化格子ボルツマン法(RLBM)と、単純なアルゴリズムの仮想流束法(VFM)を組み合わせることで、懸濁液流れのような多数の移動境界問題に対して、計算精度を保ちつつ計算コストの低減が期待されたため、他手法との比較検討を行った。得られた結果は学術雑誌に投稿し、査読中である。また、実験的評価方法の検討として、円形断面を有する微小流路内懸濁液流れに対し、PTV とべき乗則モデルを用いて微細構造と実効粘度を同時評価する方法を提案し、懸濁液の実効粘度と非ニュートン性を評価した。圧力損失の計測や粘度式を用いた実効粘度評価が困難な微小流路内懸濁液流れに対し、提案手法は定性的なレオロジー評価が可能であり、これまでの数値計算結果を支持する実験結果を示すことができた。これらの結果は、粘度計を用いないレオロジー評価方法につながることも期待される。

②に関して、楕円粒子を含む懸濁液の粒子形状が慣性移動における平衡位置と実効粘度に与える影響を調査した。微小流路内懸濁液流れにおける粒子の慣性移動と懸濁液の実効粘度には、流路径に対する粒子の相対的な大きさや、粒子形状が重要なパラメータとなる。しかしこれまでの研究では、粒子形状の影響と流路幅に対する粒子の大きさの影響がどちらも含まれた状態で議論されていた。そこで、粒子の相対的な大きさの定義を3つ設定し調査したところ、粒子形状の影響は大きさの定義により異なった。また、楕円粒子を含む懸濁液の場合、粒子の非定常な回転に起因する粘度の時間変化よりも、空間変動の方が大きいことを示した。加えて、これまでの研究では粒子の挙動と局所的なレオロジー分布との関連が未解明であったのに対し、本研究では粒子の非定常な回転運動に関連した実効粘度の時間変動の特徴を抽出した。これらの成果は粒子の慣性移動を利用したレオロジー制御の実現に役立つことが期待されるだけでなく、生体工学分野における壁面せん断応力分布と疾患発症の局在性との関連を考察する上でも興味深い結果である。

研究成果

【学術論文】
1. <u>Misa Kawaguchi</u> , Tomohiro Fukui, and Koji Morinishi, "Contribution of Particle-wall Distance and Rotational Motion of a Single Confined Elliptical Particle to the Effective Viscosity in Pressure-driven Plane Poiseuille Flows", <i>Applied Sciences</i> , 11 (15), 6727, (18 pages), 2021. <span style="float: right;">他1報(別紙記載)</span>
【学会発表】
3. <u>Misa Kawaguchi</u> , Tomohiro Fukui, and Kenichi Funamoto, "Numerical Study on the Inertial Migration and Effective Viscosity in Pressure-driven Suspension Flows including Elliptical Particles", 18th International Conference on Flow Dynamics (ICFD 2021), Online, 27 - 29 October, 2021, Conference proceedings, 154-155. <span style="float: right;">他4報(別紙記載)</span>
【日本学術振興会特別研究員の採択状況】2021年度採用分 日本学術振興会特別研究員 DC2 採用
【獲得外部資金】2020年3月-2021年3月（公財）ホソカワ粉体工学振興財団「研究者育成のための援助」採択

受賞歴等

なし
----

## 研究成果

### 【学術論文】

2. Misa Kawaguchi, Tomohiro Fukui, Kenichi Funamoto, Miho Tanaka, Mitsuru Tanaka, Shigeru Murata, Suguru Miyauchi, and Toshiyuki Hayase, Viscosity Estimation of a Suspension with Rigid Spheres in Circular Microchannels using Particle Tracking Velocimetry, *Micromachines*, 10 (10), 675, (13 pages), 2019.

### 【学会発表】

4. Misa Kawaguchi, Tomohiro Fukui, Kenichi Funamoto, Miho Tanaka, Mitsuru Tanaka, Shigeru Murata, Suguru Miyauchi, and Toshiyuki Hayase, Experimental Study on the Radial Particle Distributions of Neutrally Buoyant Spheres in a Dilute Suspension Flow through a Circular Microchannel, 17th International Conference on Flow Dynamics (ICFD 2020), Sendai, Japan, 28 - 30 October, 2020, Conference proceedings, 167–168.
5. Misa Kawaguchi, Tomohiro Fukui, Kenichi Funamoto, Mitsuru Tanaka, Shigeru Murata, Suguru Miyauchi, and Toshiyuki Hayase, Measurement of particle concentration profiles of a dilute suspension in different Reynolds number conditions, 16th International Conference on Flow Dynamics (ICFD 2019), Sendai, Japan, 6 - 8 November, 2019, Conference proceedings, 164–165.
6. Misa Kawaguchi, Tomohiro Fukui, Mitsuru Tanaka, Shigeru Murata, and Koji Morinishi, Numerical study on the rheological properties of a dilute suspension related to arrangements of elliptical suspended particles, 23rd International Conference on Computer Methods in Mechanics, Krakow, Poland, 8 - 12 September, 2019.
7. Misa Kawaguchi, Tomohiro Fukui, Kenichi Funamoto, Suguru Miyauchi, and Toshiyuki Hayase, Experimental Study on the Effects of Radial Dispersion of Spherical Particles on the Suspension Rheology, ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2019, San Francisco, USA, 28 July - 1 August, 2019, Conference proceedings, 5322, 1–6.

## 国立大学法人京都工芸繊維大学基金奨学生実績報告書

所属・年次	工芸科学研究科	物質・材料化学	専攻	3	年次
氏名	大松照政				
奨学金支給年月（支給金額）	2020年 11月支給（100万円）				

### 研究課題及び研究実績の概要

研究課題	イオン性物質の細胞膜透過理論の確立と高効率細胞導入への応用
<p>本研究成果は、膜透過電流—蛍光強度同時測定法を開発することで、イオン性物質の脂質二分子膜透過速度が、脂質二分子膜へのカチオンとアニオンの分配量によって決定されていることを、初めて実験的に証明したものである。イオン性分子の脂質二分子膜透過は、薬物の多くがイオン性であることから、薬学の分野を中心に広く研究されてきた。しかし、イオン性分子では、膜透過速度がイオン性分子の濃度に比例しない、共存する対イオン濃度に依存するなど、中性分子にはないイオン性分子特有の膜透過現象が知られており、今なおイオン性分子特有の膜透過を説明できる膜透過理論は存在しない。</p> <p>本研究では、膜透過イオンとして蛍光分子あるいは蛍光で修飾したイオン性分子を用い、膜電位に応じたイオン性分子の膜透過電流と同時に、膜透過直後のイオン性蛍光分子の蛍光強度を脂質二分子膜近傍に焦点をあてた共焦点蛍光顕微鏡で検出する、電気化学的手法と蛍光測定を融合させた膜透過電流—蛍光強度同時測定法を開発した。同測定法により、疎水性アニオン添加によって蛍光性カチオン分子そのものの膜透過速度が増大することを初めて実験的に明らかにした。さらに、リボソームを用いた抽出実験によって蛍光性カチオン分子とアニオンの脂質二分子膜への分配定数を評価し、脂質二分子膜内に存在するイオン対濃度を計算した。膜透過電流—蛍光強度同時測定法で測定された蛍光性カチオン分子の膜透過速度は、脂質二分子膜内に存在するイオン対濃度に対して比例し、疎水性の異なる各種アニオンを添加した場合、あるいは蛍光性カチオンの濃度が異なる場合でも、この比例関係は成立した。つまり、イオン性分子の膜透過速度は、脂質二分子膜内に分配したイオン性分子と対イオンの濃度に支配される。この結果に基づいて、膜透過電流を説明する理論式を構築し、実験的に評価したカチオンとアニオンの脂質二分子膜への分配定数を用いて膜透過電流を再現したところ、膜透過電流の絶対値のみならず、共存するアニオンの種類や濃度に依存した膜透過電流を再現した。</p> <p>これらの結果は、膜透過性の低さが問題となっているペプチド医薬品や核酸医薬品の膜透過の促進や、細胞内へのDNAや遺伝子クラスターの導入に貢献する。薬学や応用生物学の研究への波及効果が期待できる。</p>	

### 研究成果

<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 学術論文</li> <li>1. T. Omatsu, K. Hori, N. Ishida, K. Maeda, Y. Yoshida, Distribution of ion pairs into a bilayer lipid membrane and its effect on the ionic permeability, <i>Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.</i> 1863 (2021) 183724.</li> <li>2. T. Omatsu, K. Hori, Y. Naka, M. Shimazaki, K. Sakai, K. Murakami, K. Maeda, M. Fukuyama, Y. Yoshida, Dynamic behavior analysis of ion transport through a bilayer lipid membrane by an electrochemical method combined with fluorometry, <i>Analyst.</i> 145 (2020) 3839- 3845. back cover に採択.</li> <li>3. A.J. Olaya, T. Omatsu, J.C. Hidalgo-Acosta, J.S. Riva, V.C. Bassetto, N. Gasilova, H.H. Girault, A Self-Assembled Organic/Metal Junction for Water Photo-Oxidation, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 141 (2019) 6765- 6774.</li> <li>・ 国際学会 4 件（ポスター発表 3 件，口頭発表 1 件），国内学会 7 件（ポスター発表 2 件，口頭発表 5 件）</li> <li>・ 日本学術振興会特別研究員 DC2 採択</li> </ul>
---

### 受賞歴等

<ul style="list-style-type: none"> <li>・ Best Poster Award: RSC Tokyo International Conference 2019 Versatile Analytical Electrochemistry, Chiba International Conference Session, 2019 年 9 月.</li> <li>・ Excellent Poster Award: The International Joint Meeting of the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU) -The 65th Annual Meeting of PSJ-, 2019 年 11 月, Taiwan.</li> <li>計 国際学会でのポスター発表賞 2 件.</li> <li>他 国内学会での発表賞, 計 3 件（うち, ポスター発表賞 2 件, 口頭発表賞 1 件）.</li> <li>・ 令和 2 年度 京都工芸繊維大学 学長表彰（学術研究活動）</li> </ul>
--

●投稿論文

1. T. Omatsu, K. Hori, N. Ishida, K. Maeda, Y. Yoshida, Distribution of ion pairs into a bilayer lipid membrane and its effect on the ionic permeability, *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.* 1863 (2021) 183724. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2021.183724>.
2. T. Omatsu, K. Hori, Y. Naka, M. Shimazaki, K. Sakai, K. Murakami, K. Maeda, M. Fukuyama, Y. Yoshida, Dynamic behavior analysis of ion transport through a bilayer lipid membrane by an electrochemical method combined with fluorometry, *Analyst.* 145 (2020) 3839–3845. <https://doi.org/10.1039/D0AN00222D>.
3. A.J. Olaya, T. Omatsu, J.C. Hidalgo-Acosta, J.S. Riva, V.C. Bassetto, N. Gasilova, H.H. Girault, A Self-Assembled Organic/Metal Junction for Water Photo-Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 6765–6774. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02693>.

●学会発表

-----国際学会における発表（口頭発表・査読有）

1. “Ionic Transport through a Bilayer Lipid Membrane Depending on the Ionic Concentration in the Membrane”, ○Terumasa Omatsu, Kisho Hori, Naoto Ishida, Kohji Maeda, Yumi Yoshida, 72nd Annual ISE Meeting, online, September 2021.

-----国際学会における発表（ポスター発表・査読無）

1. “Dynamic behavior analysis of ion transport through a bilayer lipid membrane by an electrochemical method combined with fluorometry”, ○Terumasa Omatsu, Kisho Hori, Naoto Ishida, Hotaru Minato, Yumi Yoshida, Kohji Maeda, 71st Annual ISE Meeting, online, September 2020.
2. “Mechanism of the ion transfer through a bilayer lipid membrane analyzed by an electrochemical method combined with fluorometry”, ○Terumasa Omatsu, Kisho Hori, Naoto Ishida, Hotaru Minato, Yumi Yoshida, Kohji Maeda, The International Joint Meeting of the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU) –The 65th Annual Meeting of PSJ–, Taipei, November 2019.
3. “Dynamic behavior analysis of ion transport through a bilayer lipid membrane by an electrochemical method combined with fluorometry”, ○Terumasa Omatsu, Kisho Hori, Naoto Ishida, Hotaru Minato, Yumi Yoshida, Kohji Maeda, RSC Tokyo International Conference 2019 Versatile Analytical Electrochemistry International Conference Session, JASIS Conference, chiba, September 2019.

-----国内学会・シンポジウム等における発表（口頭発表，査読無）

1. イオン分配を考慮した脂質二分子膜イオン透過理論の実験的検証，○大松照政，堀貴翔，石田尚人，前田耕治，吉田裕美，第 67 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会，online，2021 年 11 月.
2. イオン性分子の脂質二分子膜透過速度 -膜内イオン濃度に基づく解析-，○大松照政，堀 貴翔，石田尚人，前田耕治，吉田裕美，日本分析化学会第 69 年会，オンライン，2021 年 9 月.
3. 共存イオンの分配を考慮した脂質二分子膜イオン透過理論，○大松照政，堀 貴翔，石田尚人，前田耕治，吉田裕美，第 81 回分析化学討論会，オンライン，2021 年 5 月.
4. 脂質二分子膜を介したイオン透過の膜内イオン濃度依存性，○大松照政，堀 貴翔，石田尚人，湊 蛍，吉田裕美，前田耕治，第 80 回分析化学討論会，札幌市，2020 年 5 月.
5. イオン性分子の脂質二分子膜への分配と膜透過機構，○大松照政，堀 貴翔，石田尚人，湊 蛍，吉田裕美，前田耕治，日本分析化学会第 68 年会，千葉市，2019 年 9 月.

-----国内学会・シンポジウム等における発表（ポスター発表，査読無）

1. 膜内イオン濃度を考慮したイオンの脂質二分子膜透過速度解析，○大松照政，堀貴翔，石田尚人，前田耕治，吉田裕美，第 14 回夏季セミナー ～ぶんせき秘帖 巻ノ拾四～，オンライン，2021 年 7 月.
2. イオン性分子の脂質二分子膜への分配と膜透過機構，日本分析化学会近畿支部 第 13 回夏季セミナー ～ぶんせき秘帖 巻ノ拾参～，○大松照政，堀 貴翔，石田尚人，湊 蛍，吉田裕美，前田耕治，四条畷市，2019 年 8 月.

●受賞歴

1. Best Poster Award : RSC Tokyo International Conference 2019 Versatile Analytical Electrochemistry International Conference Session, Sept. 2019, Chiba.
2. Excellent Poster Award : The International Joint Meeting of the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU) -The 65th Annual Meeting of PSJ-, Nov. 2019, Taipei.
3. 優秀発表賞（口頭発表部門）：第 67 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会，2021 年 11 月，オンライン

4. 支部長賞：日本分析化学会近畿支部 第 14 回夏季セミナー，2021 年 8 月，オンライン
5. 優秀ポスター賞：日本分析化学会近畿支部 第 13 回夏季セミナー 2019 年 8 月，四条畷市
6. 令和 2 年度 京都工芸繊維大学 学長表彰（学術研究活動）

●他

- ・日本学術振興会特別研究員 DC2 採択

## 国立大学法人京都工芸繊維大学基金奨学生実績報告書

所属・年次	工芸科学研究科バイオベースマテリアル学 専攻 3 年次
氏名	辻 爽太郎
奨学金支給年月（支給金額）	2020 年 4 月支給（100万円）

### 研究課題及び研究実績の概要

研究課題	水中での機能性高分子の合成を実現する新規水溶性活性エステル担持高分子の開発と応用
------	--

糖鎖高分子は合成高分子の側鎖に糖鎖が結合した機能性高分子であり、活性エステル担持ポリマーとアミノ基を有する糖鎖誘導体との反応により合成される。一般的に、活性エステルを担持したモノマーは疎水性かつ水に対して難溶性を示すことから、水中で糖鎖高分子を合成することは困難であった。近年では水溶性の活性エステル担持誘導体も報告されているが、水中で極めて不安定(半減期：1時間以下)で速やかに加水分解を受け、取り扱いが困難であった。本研究では、水中での糖鎖高分子の合成に利用できる新規な水溶性活性エステル担持高分子を開発し、有機溶媒に対して難溶性を示す高分子量のオリゴ糖鎖など、水溶性生体分子を用いた機能性高分子を合成することを目的として研究を実施した。

6-Acrylamidehexanoic acid と sodium 2,3,5,6-tetrafluoro-4-hydroxybenzenesulfonate を脱水縮合することで、水溶性活性エステル担持モノマーを合成した。モノマーの水中での半減期は約 50 時間であり、先行研究(半減期：1時間以下)と比較して活性エステル基の安定性が向上した。合成した水溶性活性エステル担持モノマーについて、密度汎関数理論(DFT)解析を行い、モノマーのカルボニル炭素の NPA 値を算出したところ、モノマーの水中での安定性には分子の疎水性度が重要であることを示唆する結果を得た。また、合成した水溶性活性エステル担持モノマーを RAFT 重合によって高分子量化した。得られた新規水溶性活性エステル担持高分子に対して、オリゴ糖鎖含有ペプチドであるシアリルグリコペプチドのアミノ基を反応させることで、高分子側鎖にオリゴ糖鎖を導入した糖鎖高分子を水中で合成することに成功した。以上の結果をまとめた論文が *Macromolecular Chemistry and Physics* 誌に掲載された。

また、合成した水溶性活性エステル担持モノマーを水中で photoinduced electron/energy transfer (PET)-RAFT 重合により、水中、大気下で活性エステル担持高分子を合成した。その後、重合溶液に対してアミノ基をもつ糖誘導体である 4-aminophenyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside、4-aminophenyl- $\beta$ -D-maltoside、sialylglycopeptide をそれぞれ活性エステル基に反応させ、様々な糖鎖構造をもつ糖鎖高分子を合成できるワンポット合成系を確立した。本合成系は、糖鎖を担持したモノマーの合成、重合の脱気操作などの煩雑な工程を必要とせず、有機溶媒を用いない糖鎖高分子の合成法であり、この特徴を活かして、糖鎖高分子の鎖長、側鎖の糖鎖構造、糖鎖の密度など複数のパラメータをそれぞれ変化させること可能である。これにより糖鎖認識タンパク質を介した生理現象に対する糖鎖高分子の活性を調べる研究を推進するための効率的な合成法となる。以上の結果をまとめた論文が *Chemistry Letters* 誌に掲載された。

### 研究成果

【学術論文】	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <a href="#">Sotaro Tsuji</a>, Yuji Aso, Tomonari Tanaka, Aqueous One-pot and Oxygen-tolerant Synthesis of Glycopolymers Using Polymer-backbone-bearing Water-soluble Activated Esters, <i>Chemistry Letters</i>, 2023, 52, 67.</li> <li>2. <a href="#">Sotaro Tsuji</a>, Kazuma Kobayashi, Toshiki Fujii, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka, Yuji Aso, Hitomi Ohara, Tomonari Tanaka, Polymers with Pendant Water-soluble Tetrafluorobenzene Sulfonic Acid Activated Esters: Synthesis, Stability, and Use for Glycopolymers in Water, <i>Macromolecular Chemistry and Physics</i>, 2022, 223, 2200072.</li> </ol>
【学会発表】	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <a href="#">Sotaro Tsuji</a>, Kazuma Kobayashi, Tomonari Tanaka, Synthesis of polymer backbones with pendant water-soluble activated esters for synthesizing oligosaccharide-grafted glycopolymers by aqueous post-polymerization modification, The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, The Chemical Society of Japan, 16-21st December, 2021</li> <li>2. <a href="#">辻爽太郎</a>, 小林千真, 田中知成, 「水溶性活性エステル担持ポリマーの合成と安定性：オリゴ糖鎖高分子合成への利用」, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021, 日本化学会, 2021 年 10 月 19 日.</li> <li>3. <a href="#">辻爽太郎</a>, 小林千真, 田中知成, 「水中で安定な新規水溶性活性エステル担持ポリマーの合成と水中重合後修飾」, 第 70 回高分子討論会, 高分子学会, 2021 年 9 月 6 日.</li> <li>4. <a href="#">辻爽太郎</a>, 小林千真, 田中知成, 「水中で安定な水溶性活性エステル担持モノマーおよびポリマーの合成」, 第 70 回高分子学会年次大会, 高分子学会, 2021 年 5 月 28 日.</li> </ol>

### 受賞歴等

なし	
----	--

国立大学法人京都工芸繊維大学基金奨学生実績報告書

所属・年次	工芸科学研究科 物質・材料化学 専攻 3年次
氏名	青山 拓磨
奨学金支給年月（支給金額）	2020年 11月支給（100万円）

研究課題及び研究実績の概要

研究課題	ソフト高分子ゲルの非線形粘弾性挙動の多軸変形解析
<p>ゲル化点の臨界組成よりもややゲル側の組成で得られる擬臨界ゲルは、極度に疎な網目構造をもつ。擬臨界ゲルは、低網目濃度に由来する超低弾性率や、多量のぶら下がり鎖（ダングリグ鎖）や分子量分布の大きいゾル成分に由来する顕著な粘弾性を示す。臨界点近傍のゲルは、微小変形に関しては線形粘弾性測定を用いて多くの研究が行われている。一方、大変形領域における研究は非常に低弾性率であることが測定の障壁となり、ほとんど報告例がない。</p> <p>本研究では、自重で変形するような非常に低弾性率の擬臨界ゲルの非線形弾性及び非線形粘弾性挙動を、研究室自作の低弾性率ソフトゲルに特化した二軸伸長装置を用いて詳細に調査した。以下に主な3つの実績（①擬臨界ゲルの大変形特性、②擬臨界ゲルの大変形応力緩和挙動、③溶媒を多量に含むゲルのエネルギー弾性）について概要を述べる。</p> <p>① 擬臨界ゲルの大変形挙動を二軸伸長変形によって調べ、ある方向のひずみももう一方の応力に与える効果（ひずみの交叉効果）は、ゲル化点に近づくにつれて最小化されることを見出した。この結果は多くの実在ゲルでみられるひずみの交叉効果が網目構造の粗密に依存すること、および閉じたループ構造がほとんどない非常に疎な網目になると同効果が消失することを意味している。この結果は、実在ゲルでみられるひずみの交叉効果の起源に迫るものである。（研究成果3）</p> <p>② 擬臨界ゲルの大変形応力緩和特性を、二軸伸長を含む伸長変形とずり変形および圧縮変形を用いて調べた。その結果、応力の時間依存性に対するひずみ-時間分離則（応力に対する時間効果はひずみ量に依存しないという経験則）が、ずり変形や圧縮変形では成立するのに対し、伸長変形では成立しないという特徴を見出した。極端に粘弾性が異なる混合系では、粘弾性由来の相分離が起こることが知られている。擬臨界ゲルのゾル成分は非常に広い分子量分布を持つため、擬臨界ゲルでも粘弾性相分離が生じていることが想定される。伸長変形では、変形による高分子鎖の配向方向と応力の検出面が垂直であり、鎖の張力に対して敏感な変形であると言える。一方、ずり変形や圧縮変形では、鎖の配向方向と応力検出面が並行であり鎖の張力に対して鈍感である。そのため、伸長変形の方が相分離現象に対しても敏感であり、ひずみ時間分離則が観測されたと考えられる。これらの結果は、分子種に依存せず、疎な網目構造の擬臨界ゲルに共通の性質であり、網目の構造と物性相関の解明のための指針となることが期待される。</p> <p>③ ゴムの弾性は網目鎖の取りうるコンフォメーション数に由来するエントロピー弾性が主因であり、金属などで支配的であるエネルギー弾性の成分は非常に小さいことが知られている。ゲルに関しても長らくエネルギー弾性は非常に小さく、無視できるとされてきた。最近、ハイドロゲルを用いた研究により、ゲルでは大きな負のエネルギー弾性を示すことが報告された。ハイドロゲルの負のエネルギー弾性は水と網目鎖間の特異な相互作用に由来すると考えられている。擬臨界ゲルも多量の溶媒成分を含むため、擬臨界ゲルをはじめとした非水系ゲルでの負のエネルギー弾性を検討した。その結果、ダングリグ鎖や溶媒成分を多く含む擬臨界ゲルや、網目鎖と同じ繰り返し構造を持つ線状鎖溶媒を多く含むゲルでは、明らかな負のエネルギー弾性が観測された。一方、低分子溶媒を用いたゲルでは負のエネルギー弾性は観測されなかった。この結果から、線状鎖溶媒やダングリグ鎖のような自由鎖を多く含む場合、変形時に網目鎖に対してこれらの自由鎖が配向することで、網目鎖がエネルギー的に安定化することが示唆された。ハイドロゲル以外の系における負のエネルギー弾性は本研究が初観測であり、ゲルの研究において重要な意義を持つと考えられる。（研究成果2）</p>	

研究成果

<p>【学術論文】</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>Takuma Aoyama</b>, Kazuaki Kato, Kenji Urayama, “Marked Sensitivity of Ultimate Elongation to Loading Axiality in Polyrotaxane Gels with Largely Slidable Cross Links”, <i>ACS Macro Letters</i>, 2022, <b>11</b>, 362-367.</li> <li>2. <b>Takuma Aoyama</b> and Kenji Urayama “Negative and Positive Energetic Elasticity of Polydimethylsiloxane Gels” <i>ACS Macro Letters</i>, accepted.</li> <li>3. <b>Takuma Aoyama</b>, Naoto Yamada, and Kenji Urayama, “Nonlinear Elasticity of Ultrasoft Near-Critical Gels with Extremely Sparse Network Structures Revealed by Biaxial Stretching” <i>Macromolecules</i>, 2021, <b>54</b>, 2353-2365. 他9報(別紙記載)</li> </ol> <p>【学会発表】</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>13. 青山拓磨, 浦山健治「溶媒種に正負が依存するシリコーンゲルのエネルギー弾性」第34回高分子ゲル研究討論会 東京 2022.1.19-20 他18件(別紙記載)</li> </ol> <p>【日本学術振興会特別研究員の採択状況】2022年度採用分 DC2 採用</p>
--

受賞歴等

<ul style="list-style-type: none"> <li>• 第31回エラストマー討論会 若手優秀発表賞 オンライン 2020年11月26-27日</li> <li>• 令和3年度 京都工芸繊維大学 学長表彰（学術研究活動）</li> <li>• KIPS 若手高分子シンポジウム 優秀ポスター発表賞 京都 2022年10月21日</li> </ul>
--



国立大学法人京都工芸繊維大学基金奨学生実績報告書

所属・年次	工芸科学研究科 物質・材料科学専攻 3年次
氏名	藤井 俊樹
奨学金支給年月（支給金額）	2020年 11月支給（100万円）

研究課題及び研究実績の概要

研究課題	有機ヒ素化学を活かした新奇機能性材料の創出
<p>博士後期課程に在学中、私は有機ヒ素に焦点を置き研究に取り組んできました。有機材料への多様な元素の導入は、元素特性の協奏によって炭化水素系材料では実現できない多彩な物性の発現を達成できることから、幅広い元素の活用が重要な時代となっている。一方有機ヒ素化学は、ヒ素がもつ危険性により実験研究の障壁になっていたため、他の元素に比べて研究が滞っていました。このような背景を受け、所属研究室では安全かつ簡便な有機ヒ素化合物の合成手法の開発によって、有機ヒ素化合物のライブラリーを拡大してきました。そして合成した有機ヒ素化合物の物性評価を通して、様々なヒ素の特性を明らかにしてきました。私の研究では、これまで明らかになったヒ素の特性を活かした機能物性の開拓に取り組みました。</p> <p>一つはヒ素と<math>\pi</math>共役系を組み合わせた機能物性の開拓です。例えば、ヒ素と窒素が同じ<math>\pi</math>共役系に組み込まれたジピリジノアルソールは、ヒ素と窒素の孤立電子対の化学選択的修飾によって様々な電子物性が発現しました。そしてリン類縁体と比較することで、ジピリジノアルソール誘導体がダイマー構造の形成や高い電気化学的安定性などの魅力的な特性を有することが明らかになりました。またプニクトゲンで架橋したジフェニルスルホンは、光励起によるプニクトンゲン周りの電子密度の低下と舟形構造による分子内相互作用の形成が可能であり、光励起駆動型プニクトンゲン結合の形成による二重発光特性を発現したことがわかりました。</p> <p>二つ目は、ヒ素を有するランタニド錯体を合成し、ヒ素の電子特性を利用した発光特性の向上に成功しました。例えばユウロピウム錯体のアンテナ配位子としてホスフィンオキシドを用いた場合に比べて、アルシンオキシドを用いた場合は光増感エネルギー移動効率が7.9倍向上しました。この光増感エネルギー移動効率に影響を及ぼすパスは多くありますが、種々の測定による各パスの影響を評価することで、ヒ素の重原子効果による項間交差の効率が大幅な向上の原因であることを明らかにしました。またトリフェニルアルシンオキシドの縮環化合物をアンテナ配位子として用いることで、エネルギー効率が95%まで向上しました。これは<math>\pi</math>共役系の電子構造が変化したことで励起状態のエネルギー順位が変化したことに起因しました。</p> <p>このように私は、これまで明らかになったヒ素の特性と、<math>\pi</math>共役系および他の元素の特性の協奏によって、有機ヒ素化合物の機能物性を開拓しました。そして現在、これら本研究で明らかになったヒ素の特性を活かし、新たな機能性化合物の合成にも着手しており、私の研究を基盤に様々な有機ヒ素化合物による機能開拓が進むと考えられます。</p>	

研究成果

添付資料参照
--------

受賞歴等

第31回基礎有機化学討論会ポスター賞 受賞 ①第31回基礎有機化学討論会 ②基礎有機化学会 ③2021年9月21日 ④オンライン
--