

《様式B》

研究テーマ 「イオン性高分子の三次元ネットワーク構造を利用した分子分離膜とイオン伝導膜の創製」

研究責任者 所属機関名 岐阜大学

官職又は役職 准教授

氏名 三輪洋平 メールアドレス y_miwa@gifu-u.ac.jp

共同研究者 所属機関名

官職又は役職

氏名

(平成 27 年度募集) 第 28 回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000 字程度)

※産業技術として実用化の可能性や特許出願 (予定も含む) の有無についてもご記載ください。

2. 実施内容および成果の説明 (A4 で、5 ページ以内)

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

たがいに非相溶な高分子どうしを連結させたブロック共重合体は、たがいの成分間の偏斥力と分子の組成に依存してスフィア、シリンダー、ジャイロイド、ラメラなどの規則正しいマイクロ相分離構造をメゾスコピックスケールで形成する。本研究において、スチレンとアクリル酸メチル (PMA) から成るブロック共重合体 (PS-*block*-PMA) の PMA 末端にイオン性のコハク酸二ナトリウムを選択的に導入した PS-*block*-PMA-MANa を非極性溶媒であるトルエンに溶解し、その希薄溶液からキャスト膜を作成したところ、イオン化にともなうラメラ構造からジャイロイド構造、および、ジャイロイド構造からシリンダー構造への顕著な構造変化が観察された。この PS-*block*-PMA-MANa のトルエン溶液に対して動的光散乱測定をおこなったところ、イオン性末端の凝集が示唆されたために、この構造変化がイオン性末端の凝集にともなう星型高分子への擬似的な分子形態の変化によって誘起されたと予想した。実際に、観察されたマイクロ相分離構造を星型ブロック共重合体の理論相図を詳細に比較したところ、良く一致することがわかった。さらに、極性溶媒中では、末端凝集がほとんど起こらず、また、マイクロ相分離構造も変化しないことを明らかにした。これらの結果より、末端の選択的なイオン化に伴う構造変化のメカニズムを詳細に明らかにできたと考えている。さらに、ジャイロイド構造を形成している場合、イオン基はネットワークドメインの中央部に局在化しており、これを含水させた場合には、10 nm 程度の太さを持つネットワークドメイン中にサブナノメートルの水のパスが形成されることが小角中性子散乱測定から示唆された。また、この PS-*block*-PMA-MANa は、スピコートによってシリコンウェハ上に作成した約 550 nm の薄膜中でもジャイロイド構造を形成することが斜入射 SAXS 測定によって明らかにされた。そこで、このジャイロイド構造を形成している PS-*block*-PMA-MANa の薄膜を水溶液に対する濾過膜として利用することを試みた。そこでまず、200 nm の細孔を有する親水処理を施した PTFE 膜をサポートフィルムとして使用し、加圧した蒸留水を PS-*block*-PMA-MANa 薄膜に対して濾過させようと何度か試してみたが、膜の破損を防ぐことができなかった。これは、PS-*block*-PMA-MANa の分子量が 15,000 程度であるために、分子鎖間の絡み合いが少なく、膜が脆いことが原因だと考えられる。一方で、膜を約 10 μ m 程度まで厚くした場合には、十分な膜の強度が得られたが、ほとんど濾過を行うことができなかった。このような微細な水のネットワークを濾過に利用する場合には、極限まで膜を薄くすることが必須であり、そのためには、膜の脆さを克服することが課題であると考えられる。

2. 実施内容および成果の説明

緒言

たがいに非相溶な高分子どうしを連結させたブロック共重合体は、Fig. 1 に示すように、たがいの成分間の偏斥力と分子の組成に依存してスフィア、シリンダー、ジャイロイド、ラメラなどの規則正しいマイクロ相分離構造をメゾスコピックスケールで形成することが知られている。ブロック共重合体のこのような規則正しい周期構造は、電子材料や分離材料などの高機能性材料への応用が期待され、そのために、マイクロ相分離構造を制御しつつ、機能性を付与する手法の開発が重要だと考えられている。

一般的なブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造は、一方の成分の体積分率と Flory-Huggins 理論における相互作用パラメーターによって予想することができる。すなわち、どのようなマイクロ相分離構造が形成されるのかは、ブロック共重合体の分子量と組成で、ほぼ決定される。一方で、これら従来の要素に加えて新たな要素を導入することで、より多彩で自由度の高いマイクロ相分離構造の制御法が期待され、数多くの研究が行なわれている。そのうちの 1 つに、ブロック共重合体へのイオン成分の導入が挙げられるが、このようなイオン性ブロック共重合体の相挙動は、非常に複雑であることが知られている。

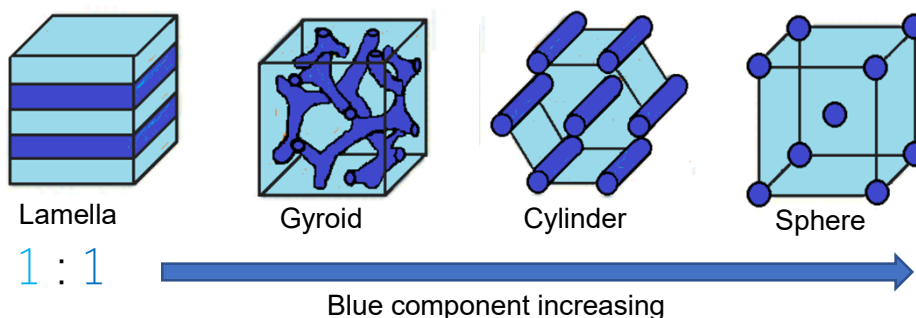


Fig. 1 Phase-separated structures of block copolymers.

例えば、Goswami らはポリスチレンをランダムにスルホン化した *sPS* とポリイソプレン (PI) を連結したブロック共重合体 (*sPS-block-PI*) の相挙動を研究し、スルホン化率が 50 % の *sPS* の体積分率が 25 % において、PI がドメインとなるシリンダー構造を形成されることを明らかにした。従来のブロック共重合体の理論では、逆に *sPS* がドメインとなるシリンダー構造を形成することが予想されることを考えると、極めて特異な挙動であることがわかる。

このような背景に対し、我々はブロック共重合体の片末端のみにイオン基を導入した場合の特異な相挙動を詳細に調査するとともに、マイクロ相分離構造内におけるイオン基の局在化を利用した機能性材料の開発を目的として研究をおこなった。

実験

ポリスチレン (PS) とポリアクリル酸メチル (PMA) をジチオベンゾエートを可逆的連鎖移動剤 (RAFT 剤) として利用して段階的に重合し、*PS-block-PMA* を合成した。PS の分子量は単分散 PS を標準試料とした排除体積クロマトグラフィーによって測定し、PMA の付加量の測定には ¹H-NMR をもちいた。さらに PMA 末端に無水マレイン酸を付加させた *PS-block-PMA-MAH* を合成した。つぎに、*PS-block-PMA-MAH* 末端の RAFT 剤をブチル水素化スズを用いて除去した後に、炭

酸ナトリウム水溶液で処理することで、末端にイオン性のコハク酸二ナトリウム基を導入した *PS-block-PMA-MANa* を合成した (Fig. 2)。試料は 5wt% に調製した脱水トルエン溶液から約 1 週間をかけてゆっくりとキャストさせ、真空状態の 433 K で 48 時間以上アニールした。PMA 末端へのイオン基導入は Fig. 3 に示すように赤外分光 (FT-IR) 測定における 1560 cm^{-1} の $\nu(\text{O-C-O}^-)$ のショルダーによって確認した。さらに、*PS-block-PMA* とコハク酸二ナトリウムの混合物を標準試料として作成した検量線を用いることで、 $\nu(\text{O-C-O}^-)$ の強度から各試料の PMA 末端へのコハク酸二ナトリウムの導入率を計算したところ、ほぼ 100 % であった。小角 X 線散乱 (SAXS) および斜入射 SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) フォトンファクトリー (PF) の BL-6A ビームラインにて放射光 X 線を利用して行った。また、小角中性子散乱 (SANS) 測定は J-PARC のビームライン大観にておこなった。

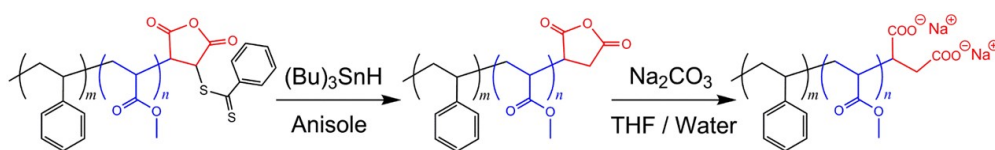


Fig. 2 Reaction scheme for *PS-block-PMA-MANa*.

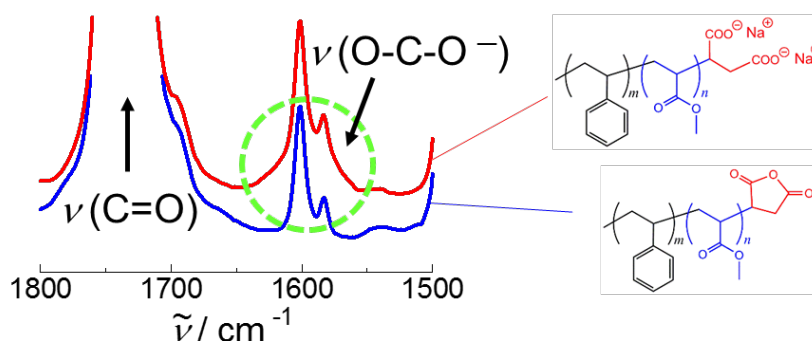


Fig. 3 FT-IR spectra of *PS-block-PMA-MAH* and *PS-block-PMA-MANa*.

成果

末端をイオン化したブロック共重合体の相構造変化のメカニズム解明

PS の数平均分子量 ($M_n(\text{PS})$) が 13900 で、PMA 成分をそれぞれ 36、45、50 vol% ずつ有する *PS-block-PMA-MAH* はそれぞれ、シリンダー構造、ジャイロイド構造、ラメラ構造を示す一方で、これらの末端をイオン化した *PS-block-PMA-MANa* では、それぞれシリンダー構造、シリンダー構造、

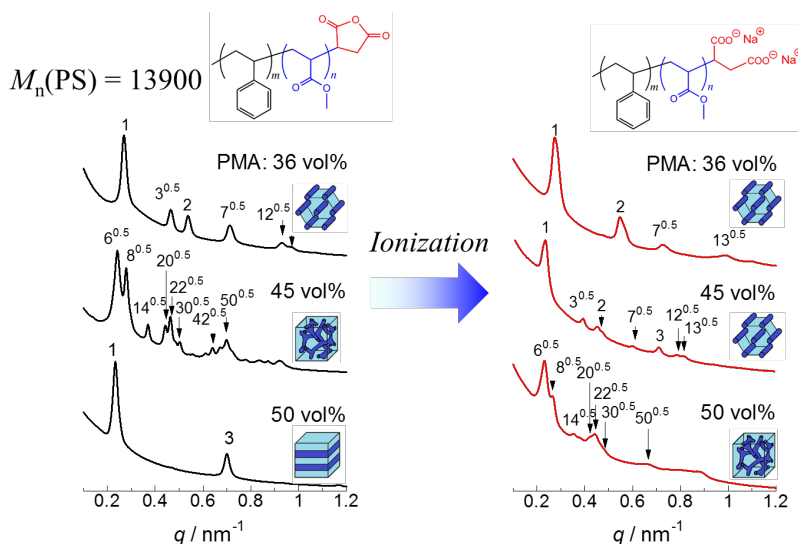


Fig. 4 SAXS profiles for *PS-block-PMA-MAH* and *PS-block-PMA-MANa*.

ジャイロイド構造を示すことがわかった (Fig. 4)。なかでも、極めて興味深いことに、PMA を 50 vol%含有する PS-*block*-PMA-MANa では、PS と PMA が等しい体積分率を有するにもかかわらず連続性のジャイロイド構造を形成した。この PMA を 50 vol%含有する PS-*block*-PMA-MANa について、四酸化ルテニウムで染色した超薄切片を透過型電子顕微鏡にて観察したところ、PMA 成分をネットワーク構造としたジャイロイド構造であることが確認された。このことは、PMA 末端のイオン基同士の凝集が相分離構造変化の原因であることを示唆している。そこで、トルエン溶液中におけるブロック共重合体の会合挙動を動的光散乱 (DLS) 測定によって評価したところ、PS-*block*-PMA-MANa では約 13 本のイオン性末端が会合していることがわかった。なお、このような会合は、例えば 2 ブタノンのような極性溶媒中ではほとんど観察されず、また、2 ブタノン溶液からキャストした場合には、PS-*block*-PMA-MAH と PS-*block*-PMA-MANa のマイクロ相分離構造に差が見られなかった。このことは、分子鎖末端のイオン基どうしの会合がマイクロ相分離構造の形成に影響を与えることを示している。

末端のイオン基どうしが会合している場合、PS-*block*-PMA-MANa は PMA 末端を連結した“星型ブロック共重合体”を擬似的に形成していると考えられる。そこで、Matsen によって報告された星型ブロック共重合体の理論相図²⁾と、トルエン溶液からキャストされた PS-*block*-PMA-MANa のマイクロ相分離構造が一致するかどうかを検証したところ、両者がよく一致することがわかった (Fig. 5)。ここで、Matsen の理論相図では 5 本の腕を持つ星型ブロック共重合体の場合について計算がおこなわれている。PS-*block*-PMA-MANa のバルク状態における会合数は不明であり、厳密には 5 本ではないと考えられる。一方で、星型ブロック共重合体の理論相図は腕の本数にあまり依存しないことが知られている。

以上の結果より、末端をイオン化したブロック共重合体の相挙動が星型のブロック共重合体の理論相図によって予想できることがわかった。このことは、末端イオン化ブロック共重合体の分子設計を行う上で、極めて有用な情報である。

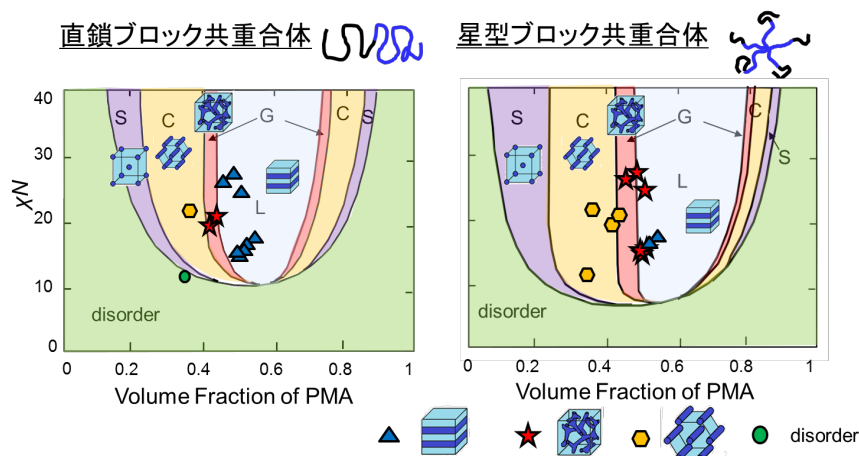


Fig. 5 Comparison between observed and expected microphase separated structures for PS-*block*-PMA-MAH and PS-*block*-PMA-MANa. Plots are indicating observed morphologies.

ジャイロイド構造中に形成される水流路の構造

PS-*block*-PMA-MAH はほとんど含水を示さないのに対して、PS-*block*-PMA-MANa は顕著な含水性をしめす。この違いは、イオン基の有無に基づくものであり、イオン基まわりが選択的に水和することが予想される。特に、PMA をネットワークドメインとしたジャイロイド構造では、ネットワーク状の水流路が形成されることが期待される。この検証のために、重水を用いて水流路を含水させた試料の SANS 測定をおこなった。その結果、重水が PMA ドメイン中で均一に存在しているのではなく、イオン基の局在化する領域に選択的に存在することがわかった。