

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 8 月 27 日現在

機関番号：16401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21210

研究課題名(和文) 液晶配向を駆動力とした温度応答性ナノシリンダーチャネル膜の創製

研究課題名(英文) Fabrication of functional film with thermo-responsive nanocylinder-channels induced by liquid-crystal orientation

研究代表者

波多野 慎悟 (Hadano, Shingo)

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・講師

研究者番号：70397157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：温度応答性ポリマーであるPNIPAMと液晶性ポリマーであるPMA(LC)を組み合わせた種々のブロックポリマーの合成を行い、PNIPAMドメインが垂直配向したシリンダーマイクロ相分離構造形成のための薄膜作製条件検討、自立膜作製方法の検討を行った。PNIPAMとPMA(LC)を組み合わせたジブロックコポリマーの場合、製膜溶媒への極少量の水添加によりPNIPAMドメインの垂直配向を達成した。ポリエチレンオキシドとPNIPAM、PMA(LC)を組み合わせたトリブロックターポリマーでは、水添加なしでも垂直配向誘起できる可能性が示唆された。また、光架橋反応を利用して、自立膜の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized various block copolymers consisting of PNIPAM to form thermo-responsive nanocylinder channels and PMA(LC) acts as a film-matrix and as a director of PNIPAM cylinder domains through the thermotropic liquid-crystal orientation, and explored suitable film-preparation conditions for the film to form a perpendicularly oriented cylinder microphase separation structure. In diblock copolymer film, PNIPAM-b-PMA(LC), a targeted structure was obtained by addition of a little amount of water to the polymer solution in film-preparation. In triblock terpolymer, poly(ethylene oxide)-b-PNIPAM-b-PMA(LC), it would be suggested that a targeted structure was obtained by just thermal annealing. To obtain a self-standing film, we introduced thermal- or photo-crosslinkable part in PMA(LC) and investigated their crosslinking ability. As a result, a self-standing film successfully obtained through photo-crosslink reaction.

研究分野：高分子化学、材料化学

キーワード：両親媒性ブロックポリマー サーモトロピック液晶 ミクロ相分離構造 垂直配向シリンダー ナノチャネル 温度応答性ポリマー 架橋 透過膜

1. 研究開始当初の背景

膜中にナノスケールの経路(チャンネル)をもつ高分子膜は、チャンネルのサイズによる透過物質のふるい分けが可能である。また、チャンネル表面および内部の官能基と透過物質との相互作用を利用した高い透過選択性も付与できる。そのため、チャンネルのサイズと化学的性質の組み合わせによって、イオンや低分子化合物からタンパク質やウイルスまで様々な大きさの物質を単離・除去する透過膜として応用できる。しかし膜中でチャンネルが湾曲していると、透過経路が長くなる分、透過に時間がかかる。また、チャンネル中の詰まりも起こりやすい。そのため、膜中を真っ直ぐ貫通するようなチャンネル構造の設計が必要となる。

本研究では、理想的なナノチャンネル構造を創出するために、側鎖に液晶メソゲンを有する疎水性ポリマー(PMA(LC))と親水性ポリマーからなる両親媒性ブロックコポリマーに着目した。PMA(LC)とポリエチレンオキシド(PEO)からなる両親媒性ブロックコポリマーが、薄膜状態で垂直配向マイクロ相分離構造を形成する報告はいくつかあり、形成されるPEOシリンドーがナノチャンネルとして機能する可能性も示唆されていた。このような液晶配向を駆動力とした親水性ドメインの配向誘起が、他の親水性ポリマーを用いた場合にも実現可能であれば、この技術を応用して様々な機能性ナノチャンネルを持つ透過膜の開発へと展開が期待できる。

機能性ナノチャンネル膜開発の最初のターゲットとして、本研究ではポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)に注目した。PNIPAMは水中で加熱-冷却に応答して収縮-膨張する性質を持つ。この性質をナノチャンネルに付与すれば、使用温度に応答してナノチャンネル内に空隙が形成される『温度応答性ゲート機能』を有する透過膜となり、1種類の膜で、分離対象サイズを選択した2段階分離が実現できる。

2. 研究の目的

本研究では、PMA(LC)を疎水性ブロック、PNIPAMを親水性ブロックとする両親媒性ブロックコポリマーを合成し、液晶配向を駆動力として温度応答性ポリマーが形成するシリンドードメインを垂直配向させた新しいナノシリンドーチャンネル膜を作製し、透過膜としての応用を目指した。

3. 研究の方法

【PNIPAM-*b*-PMA(Az)の合成とマイクロ相分離構造観察】

逆原子移動ラジカル重合(reverse ATRP)法を用いてPNIPAM₇₂(分子量約9400)を合成した。続いてPNIPAM末端のハロゲンを開始点として原子移動ラジカル重合(ATRP)法によってPMA(Az)_nブロックを導入し、両親媒性ブロックコポリマー

(PNIPAM₇₂-*b*-PMA(Az)_n)を得た。

ブロックコポリマー薄膜のマイクロ相分離構造を制御するために、薄膜調製溶媒やアニーリングの検討を行った。種々の溶媒を用いて2wt%ポリマー溶液を調製し、2000rpmでスピコート薄膜を作製した後、140℃で2時間アニーリングし、液晶配向によるシリンドー配向型マイクロ相分離構造の誘起を試みた。膜のマイクロ相分離構造は原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。

【PEO₁₁₄-*b*-PNIPAM₇₂-*b*-PMA(Az)_nの合成】

既報のPEO-*b*-PMA(Az)のマイクロ相分離界面にPNIPAMを導入した場合でも、ナノチャンネルに温度応答性ゲート機能を付与できると考えられる。そこで、末端にハロゲンを導入したPEO₁₁₄-Brを開始剤に用いてreverse ATRP法でPEO-*b*-PNIPAM-Brを合成、続いてATRP法によりPMA(Az)ブロックを導入して、トリブロックターポリマー(PEO-*b*-PNIPAM-*b*-PMA(Az))を得た。

【Diels-Alder型架橋ユニットを有する液晶モノマーの合成と液晶ブロックとしての利用】

垂直配向シリンドーマイクロ相分離膜を透過膜として応用するにあたり、薄膜の機械的強度を増すために、膜の架橋処理が必要となる。

本研究では、Diels-Alder反応を経由する架橋法に着目し、末端にフラン環を有するモノマー(MA(AzF))を新規に合成し、ブロックコポリマー(PEO-*b*-PMA(Az/AzF))の合成に用いた。このときのPMAブロック中のMA(AzF)ユニット含有率が液晶性やマイクロ相分離構造に及ぼす影響や、ビスマレイミド添加系でのDiels-Alder型架橋反応を調査した。

【光架橋性ユニットを有する液晶モノマーの合成と液晶ブロックとしての利用、自立膜作製の検討】

既報に従い、光架橋性を有するスチルベン骨格を導入した液晶モノマー(MA(Stb))を合成した。MA(Az)を用いた場合と同様の手順でPEO₁₁₄-*b*-PNIPAM₅₆-*b*-PMA(Stb)の合成を行った。

自立膜作製は以下の手順で行った。まず、シリコン基板上にポリスチレンスルホン酸ナトリウム薄膜を犠牲層として作製した。その上にトリブロックターポリマーの薄膜を作製した。得られた膜を減圧下、180℃で6時間アニーリングして垂直配向マイクロ相分離構造形成を促したのち、UVクロスリンカー(Alytik Jene US製 Ultraviolet Crosslinkers CL-1000, 照射波長302 nm, 200 mJ/cm²)を用いてUV照射を10分間行った。この基板を水に浸漬し犠牲層を除去することで自立膜が得られるか検討した。

また、犠牲層除去後に得られるブロックポリマー薄膜をCuグリッドですくい取り、参加ルテニウムで染色し、透過型電子顕微鏡(TEM)でマイクロ相分離構造観察を行った。

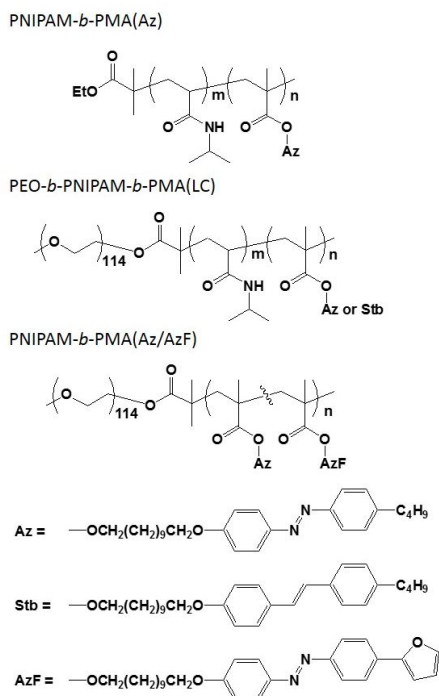


図 1. 合成したブロックポリマーの構造

4. 研究成果

【PNIPAM₇₂-*b*-PMA(Az)_n の合成とマイクロ相分離構造観察】

PNIPAM₇₂ と MA(Az)の仕込み組成比を調整し、PMA(Az)の重合度が異なる 3 種類の PNIPAM₇₂-*b*-PMA(Az)_n (n = 37, 44, 84) を得た。これらの薄膜のマイクロ相分離構造を調べた結果、全てのポリマーにおいて THF を用いて調製した膜では明確なマイクロ相分離構造は確認できなかった。薄膜調製溶媒に THF/水混合溶媒を用いた場合、膜面に対してシリンダーが垂直またはやや傾いて配向した構造が観測され、PNIPAM₇₂-*b*-PMA(Az)₃₇ では THF/水=50/1 のとき、PNIPAM₇₂-*b*-PMA(Az)₈₄ では THF/水=500/1 のときに特に明瞭な相分離構造が観測された。PNIPAM₇₂-*b*-PMA(Az)₈₄ の場合、単位重量当たりの PNIPAM 含有量が少なくなるため、薄膜調製溶媒中に含まれる水が少なくても PNIPAM ドメイン中での運動性向上に十分な役割を果たしたと考えられる。また、トルエンを溶媒として薄膜調製を行った場合、PNIPAM シリンダーが膜面に対して水平に配向した構造が観測された。目的とは異なる結果ではあるが、薄膜調製溶媒によってシリンダー配向が制御できるという点では興味深い結果となった。(図 2)

【PEO-*b*-PNIPAM-*b*-PMA(Az)の合成】

期間内に合成できたポリマーは PEO₁₁₄-*b*-PNIPAM₄₀-*b*-PMA(Az)₉のみであった。調製した膜のマイクロ相分離構造を観察した結果、THF、トルエンいずれの溶媒を用いた場合にもスフィア型のマイクロ相分離構造が観測された。PMA(Az)ブロックの重合度が低

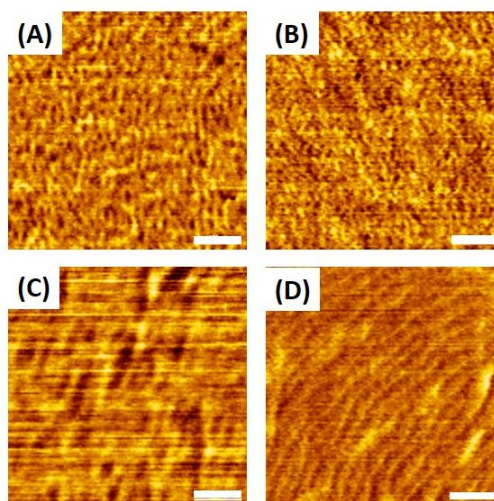


図 2. PNIPAM₇₂-*b*-PMA(Az)_n 薄膜の AFM 位相像.
(A) n = 37, 薄膜作製溶媒 THF/水 = 50/1,
(B) n = 84, 薄膜作製溶媒 THF/水 = 500/1,
(C) n = 37, (D) n = 84, 共に溶媒はトルエン,
いずれの膜も作製後、減圧下 140 で 2 時間アニ
ーリング処理。スケールバーは 100 nm.

く、体積分率も低いため、液晶配向を駆動力とした垂直配向シリンダー構造の誘起はできなかったが、相分離は起きているので、液晶ブロックの重合度を大きくすることで垂直配向シリンダー構造の誘起が期待できる。(トリブロックターポリマーでの垂直配向シリンダー構造の誘起の可能性については、後述する PEO₁₁₄-*b*-PNIPAM₅₆-*b*-PMA(Stb)₃₆ の結果からも支持された。)

【Diels-Alder 型架橋ユニットを有する液晶モノマーの合成と疎水ブロックとしての利用】

MA(AzF)は 4 ステップの合成を経て全収率 46% で得られた。ブロックコポリマーの合成では、PMA ブロックを MA(Az)と MA(AzF)のランダムコポリマー (PMA(Az/AzF)) とした。以下の 2 点はその理由である。

PMA(AzF)ホモポリマーでは溶解性が低下し薄膜が調製できない可能性。

わずかな架橋であっても膜強度の向上には十分であるため、すべてを PMA(AzF) ユニットにする必要性がない。

初めに、従来の PEO-*b*-PMA(Az)の合成法に従って PEO-*b*-PMA(Az/AzF)の合成を行ったが、MA(Az)と MA(AzF)の仕込み組成に対して、コポリマー中の MA(AzF)組成が非常に低く、また仕込み組成中の MA(AzF)の増加に伴い得られるコポリマーの分子量が劇的に低下した。様々な検証実験を行った結果、重合中に銅触媒系を経由して MA(AzF)中のフラン環と MA(Az)や MA(AzF)のビニル基の間で Diels-Alder 反応が起きていることがわかった。銅触媒系の銅化合物の種類や配位子を検討した結果、銅化合物を 1 価の銅から 0 価の金属銅に変えることで、多分散度は少し増大するものの、副反応が程度抑制でき、仕込み組

成にほぼ対応した組成のコポリマーを高分子量で得られることが明らかになった。

表 1. PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az/AzF)_n の合成^{a)} における触媒の影響

触媒	M_n ×10 ⁻⁴	M_w/M_n	[AzF] (mol%)
CuCl	1.53	1.15	4.6
CuBr	1.44	1.16	6.1
CuI	1.50	1.15	7.0
Cu	2.33	1.31	8.4

a) モノマー濃度: 0.2 M (MA(Az)/MA(AzF) = 9/1), [PEO-Br]/[モノマー]/[触媒]/[配位子] = 1/70/3/6, 重合温度: 80 °C, 重合時間: 20 時間.

得られた PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az/AzF)_n は MA(AzF) の含有率に関わらず、液晶性が保持されていたが、液晶相転移温度は MA(AzF) 含有率の増加とともに上昇する傾向が表れた。熱処理したブロックコポリマー薄膜の AFM 観察では、PMA ブロック中の MA(AzF) ユニット含有率が 5% と 8% のポリマー薄膜で、高い規則性で垂直配向シリンダー型マイクロ相分離構造が観察された。(図 3) 詳細な理由は明らかではないが、MA(AzF) 含有率が増加すると、シリンダードメインを垂直方向に配向させる駆動力が低下してしまう可能性があると考えられる。

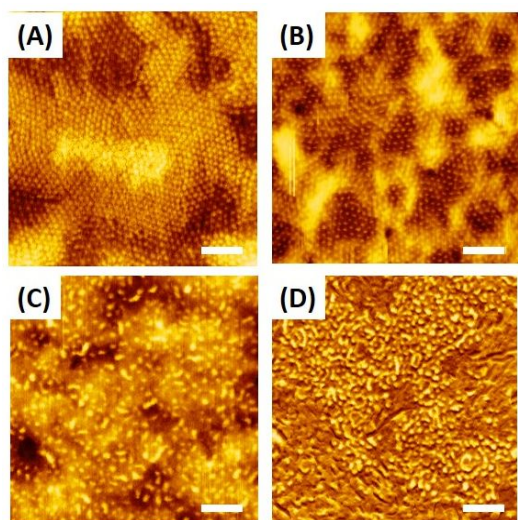


図 3. PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az/AzF)_n 薄膜の AFM 位相像. (A) n = 21, AzF 含有率 5%, (B) n = 44, AzF 含有率 8%, (C) n = 36, AzF 含有率 30%, (D) n = 17, AzF 含有率 100%. スケールバーは 200 nm.

最後に、ブロックコポリマー製膜時に 1,6-ビスマレイミドヘキサンを MA(AzF) ユニットの 0.5 等量添加したポリマー溶液を用いて薄膜作製し、熱処理による架橋反応の進行の確認とマイクロ相分離構造観察を行った。PMA ブロック中の MA(AzF) ユニット含有率が 5% と 8% のものでは、ビスマレイミド未添加

時と類似したマイクロ相分離構造が確認できたが、薄膜はクロロホルムに可溶であり、架橋反応が起きていないもしくは極めて低い確率でしか起きていないことがわかった。MA(AzF) 含有率が高くなると、薄膜からクロロホルム不溶部が確認され架橋反応の進行は確認されたが、シリンダーマイクロ相分離構造は観測できなかった。ただし、これは MA(AzF) 含有率が高いブロックコポリマー薄膜自体の構造規則性が影響していると考えられ、MA(AzF) 含有率が低いブロックコポリマー薄膜でビスマレイミド添加量を最適化することにより、垂直配向マイクロ相分離構造の保持と架橋反応を両立することは可能であると考えられる。

【光架橋性ユニットを有する液晶モノマーの合成と液晶ブロックとしての利用、自立膜作製の検討】

期間内に合成できたポリマーは PEO₁₁₄-*b*-PNIPAM₅₆-*b*-PMA(Stb)₃₆ のみである。このポリマーを用いて、光架橋反応を用いた自立膜作製を検討した。

結果として、図 4 のような自立膜が得られた。対照実験として UV 照射を行わずに基板を水に浸漬した場合、ブロックコポリマー薄

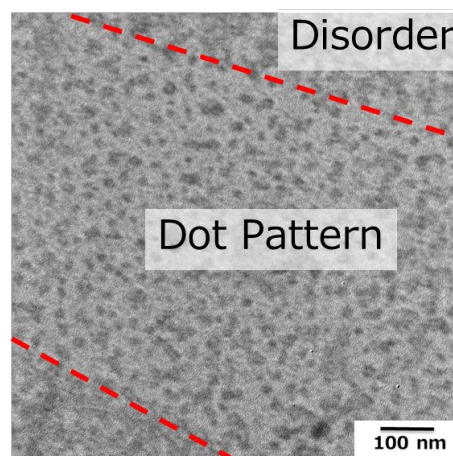
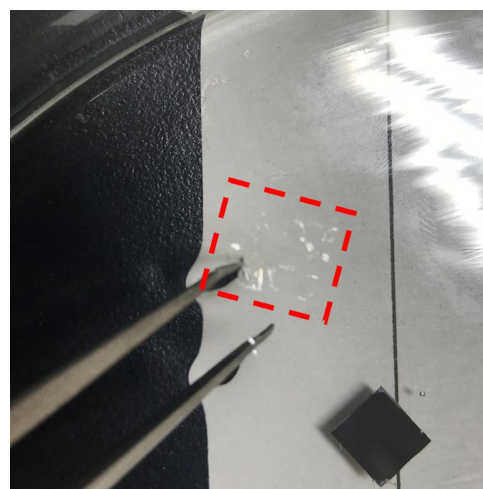


図 4. 光架橋によって得られた自立膜(上)とその TEM 像(下).

膜は散り散りとなり元の形状を保持できなかったことから、光架橋反応が進行していることが示唆された。また、得られた自立膜のTEM像からは、構造が不規則な部分も見られたが、垂直配向シリンダーの存在を示唆する直径10 nm程度のドットパターンを観測することができた。

本研究では温度応答性ナノシリンダーチャンネル膜の作製を目指し、種々のブロックポリマーの合成、目的とするマイクロ相分離構造形成のための条件検討、新しい架橋性液晶ブロックの開発、自立膜作製などについて検討を行った。膜透過実験など最終的な出口につながる応用実験には到達していないが、種々のブロックポリマーを用いて垂直配向マイクロ相分離構造(ナノチャンネル)形成に関する知見が得られたことや、その構造を保持した自立膜を得たことなど、最終的な目標を達成するための個々の要素技術については成果が得られている。これらの知見を組み合わせ、ブロックポリマーの構造最適化を検討していくとともに、今後の応用実験へと進めていく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

[学会発表](計 13 件)

Shingo Hadano, Ryosuke Uchiyama, Chiho Watanabe, Tsukasa Sakai, Yosuke Niko, Yusuke Hibi, Tomokazu Iyoda, Shigeru Watanabe, **Synthesis of Amphiphilic Diblock Copolymers Consisting of Thermo-Responsive Polymer and Side-Chain Liquid Crystalline Polymer, and Investigation of the Morphologies in Film**, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), 2016. 12. 14, Fukuoka, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

波多野 慎悟 (HADANO SHINGO)

高知大学・教育研究部総合科学系・講師

研究者番号：70397157