

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05212

研究課題名(和文) 相分離界面に感温性ブロックを導入したゲート機能付ナノシリンダーチャネル膜の開発

研究課題名(英文) Development of Gating Nanocylinder-channel Membrane by Introducing Thermo-responsive Polymer Block to the Interface of Microphase-separated Structure

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：側鎖液晶型両親媒性ブロックポリマーが形成する垂直配向シリンダーマイクロ相分離構造を利用した温度応答ゲート機能をもつ透過膜の開発のために、親水性ポリマーとしてPEO、感温性ポリマーとしてPDEGMAまたはPNIPAM、液晶メソゲンかつ光架橋部位となるスチルベンを側鎖にもつPMA(Stb)を組み合わせた、側鎖液晶型両親媒性トリブロックポリマーを合成した。PDEGMAを有する膜はPNIPAMを有する膜よりも規則的なマイクロ相分離構造を形成し、優れた温度応答ゲート機能を示した。また、PDEGMAを有する膜では分子量約2000のオリゴマーに対して、顕著な温度応答ゲート機能を示すことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、緻密なチャネル内の空間を温度によって変化させることで、物質の透過速度を制御することに成功した。今回開発した温度応答ゲート機能を持つ膜は、低分子量体での透過速度制御だけでなく、一般的に緻密なチャネル内では透過しないオリゴマーレベルの物質(分子量約2000)の透過にも成功した。緻密膜でありながらオリゴマーを透過する材料であることは新規性が高い。水を膜分離で精製する場合、複数の膜を組み合わせることで段階的に精製するのが一般的であり、そのためコストも高くなる。本研究のように透過性能を制御できる緻密膜であれば、条件設定によって分離対象を選別できるため、1つの素材で多段階精製にも対応可能である。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this work is to develop a novel permeation film with thermos-responsive gating function. For the purpose, we synthesized side-chain type amphiphilic liquid crystalline triblock polymer consists of PEO as hydrophilic polymer block, PNIPAM or PDEGMA as thermos-responsive polymer block, and PMA(Stb) as hydrophobic polymer block in which roles of stilbene moiety are liquid crystal and photo-crosslinker. The obtained triblock polymer formed perpendicularly oriented cylinder microphase separation structure in film state by just thermal annealing. Especially, PEO-b-PDEGMA-b-PMA(Stb) formed more regular structure, and the film exhibited more excellent thermos-responsive gating function than PEO-b-PNIPAM-b-PMA(Stb). A noteworthy result was that thermos-responsive gating function of PEO-b-PDEGMA-b-PMA(Stb) film was effective in permeation of oligomeric PEO having a number-average molecular weight of about 2000.

研究分野：高分子材料化学、ナノ材料化学、

キーワード：両親媒性ブロックポリマー ミクロ相分離 液晶 感温性ポリマー 透過膜 ナノチャネル ゲート機能

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

『両親媒性ブロックコポリマー (ABCP)』は、水と油のように混ざりにくい性質を持つ2種のポリマー(高分子)ブロック同士が末端部分で結合した分子である。膜のように ABCP 分子鎖が密集した状態では、『ミクロ相分離』と呼ばれる自己組織化現象が起こり、体積分率が小さいポリマーブロックの集合体(ドメイン; 5-50 nm 程度のサイズ)が、体積分率が大きいポリマーブロックの集合体(マトリックス)の中に規則的に配列した、美しい構造が構築される。また、ドメインの形状は、2種のポリマーブロックの体積分率によってスフィア(球状)、シリンダー(円筒状)、ラメラ(層状)などに変化する。

規則的な構造をもつ ABCP のミクロ相分離膜の中でも、シリンダーが膜表面から裏面まで貫通した垂直配向シリンダー膜は、シリンダー部位を物質の透過経路(チャネル)とする透過膜として期待されている。膜中にナノスケールのチャネルをもつ高分子膜は、チャ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ィ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、膜中でチャネルが湾曲していると、透過経路が長くなることや、チャネル中での詰まりも起こりやすいなどが問題となる。垂直配向シリンダー膜は、このようなナノチャネル膜の問題点が解決できる膜である。

通常、ABCP 膜中のシリンダードメインは基板に対し水平配向かつ湾曲した形態をとる。そのため、垂直配向を促すための工夫が必要となる。その工夫の例として、側鎖に液晶メソゲンをもつ疎水性ポリマー(PMA(LC))の液晶相転移をドメイン配向の駆動力に利用した側鎖液晶型 ABCP 膜が報告されている。これまでの側鎖液晶型 ABCP 膜では、親水性ポリマーにはポリエチレンオキッド(PEO)が用いられており、PEO シリンダーチャネルを金属イオンやローダミン分子といった小さな分子が早く透過することが報告されている。一方で、チャネル内が PEO 鎖で充填された空間であるため、オリゴマー以上の大きさの分子の透過報告はない。

我々は、チャネル内の空間を制御できるようにすれば、オリゴマーやポリマーも意図的に透過させることができる機能性透過膜が作れると考えている。例えば、温度や pH によって体積が収縮するような刺激応答性をシリンダードメインに付与すれば、刺激によってチャネル内の空間が変化し、透過選択性に変化を与えることができる。多孔質膜のような物理的な孔の内面に刺激応答性ポリマーをグラフトし、透過性を制御する研究はこれまでも数多く報告されているが、緻密なチャネル内に刺激によって空間(空隙)を作り出し、透過性を制御するような報告はこれまでにほとんどなく、興味深い。

2. 研究の目的

我々は透過温度によってチャネル内の透過空間(空隙)が変化するような、ゲート機能をもつ新しい透過膜の開発を目指している。

以前の研究では、PEO の代わりに、水中で温度に反応して「収縮 - 膨張」を繰り返すことができる『感温性ポリマー』であるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)を用いた PNIPAM-*b*-PMA(LC)を合成し、ミクロ相分離構造の制御について検討した。その結果、リビングラジカル重合の条件を最適化することで、分子量分布の狭いブロックポリマーの合成を達成できたが、シリンダードメインの垂直配向制御は困難であった。

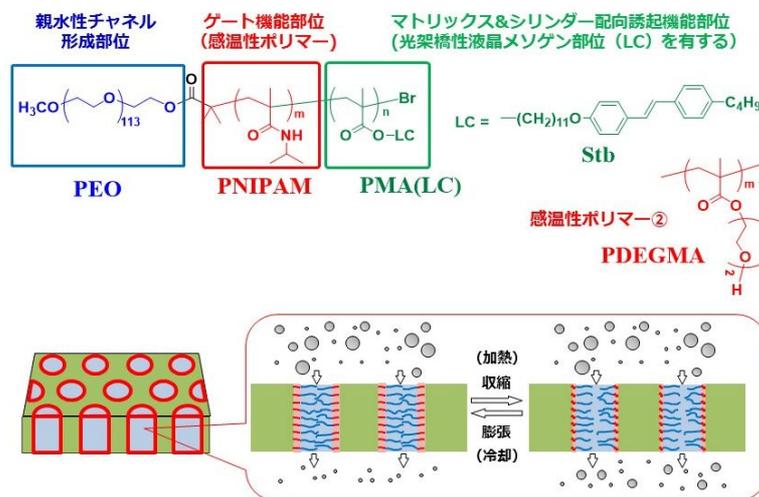


図1. 両親媒性トリブロックターポリマー (ATBP) とゲート機能ナノチャネル膜の概要

配向制御が困難な理由として(1) PNIPAM の親水性では PMA(LC)とのブロック間斥力(水と油のようにお互いを排除しようとする力)が弱い、(2) PNIPAM と PMA(LC)は主鎖の構造が

似ているため垂直配向制御に成功していても AFM や TEM で相分離構造の観察が困難、という 2 つの可能性を考えた。これらを解決する方法として、本研究で我々は『柔軟な高親水性ポリマー（透過チャネル）(PEO)』と『側鎖液晶型疎水性ポリマー（マトリックス）(PMA(LC))』の間に、『感温性ポリマー（PNIPAM など）』を組み込んだ『両親媒性トリブロックポリマー (ATBP)』(図 1) を提案した。本研究では、ATBP の合成、ナノチャンネル膜を作製、そして膜の透過性能（温度応答ゲート機能や透過対象のサイズなど）を明らかにすることを旨とした。

3. 研究の方法

【ATBP の合成】

末端にハロゲンを導入した PEO₁₁₄-Br を開始剤に用いて原子移動ラジカル重合 (reverse ATRP) 法で PEO-*b*-PNIPAM-Br を合成、続いて PMA(Stb) ブロックを導入して、トリブロックポリマー (PEO-*b*-PNIPAM-*b*-PMA(Stb)) を得た。

スチルベン (Stb) 部位は、熱アニリングによって垂直配向を誘起するための液晶メソゲンでありながら、配向誘起後は紫外線照射によってスチルベン分子間での光環化反応を介した架橋にも利用できる。そのため、本研究では PMA(Stb) を側鎖液晶型ポリマーとして利用した。

また、PNIPAM と同じく感温性ポリマーとして知られている、ポリ((ジエチレングリコールモノメチルエーテル)メタクリレート) (PDEGMA) を導入した ATBP も同様の手順で合成した。

【ATBP 薄膜の作製】

シリコン基板の上にポリ(スチレンスルホン酸)ナトリウム塩 (PSSS) の 30 wt% 水溶液を 30 秒間 3000 rpm の条件でスピコートし、十分に乾燥させた。次に剥離対象である ATBP の 4 wt% クロロホルム溶液を 30 秒間 3000 rpm の条件でスピコートし、180 °C で 3.5 時間アニリングした。その後、Ultraviolet Crosslinkers CL-1000 (Analytik Jene US 製) を用いて UV 照射 (302 nm, 2000 mJ/cm²) を 2 分間行い、光架橋によって構造を固定化した。最後にこれを水中に浸漬して犠牲層となる PSSS を溶解させ、薄膜を基板から剥離させることによって自立膜を得た。

膜のミクロ相分離構造は原子間力顕微鏡 (AFM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。

【ATBP 自立膜の膜透過実験】

銅グリッド (支持体) の上に作製した自立膜を掬い取り、中心を 4 mm² の範囲で切り抜いた両面テープで挟み込んだ。これを攪拌子とイオン交換水を入れたセル (透過側) 底に孔をあけたセル (供給側) の間に挟み所定の温度で透過実験を行った。供給側のセルに試料溶液を 3 mL 入れることによって透過実験の開始とした。

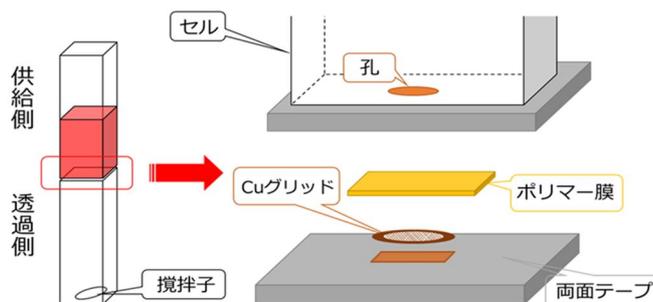


図 2. 透過セル

透過実験には以下の 3 種類の試料を用いた。

- ・ローダミン 6G

購入したものを 100 μM 水溶液として使用。所定の時間で透過側の吸光度 ($\lambda = 525\text{nm}$) を計測し、検量線をもとに透過液の色素濃度を算出した。

- ・PEO₁₁₀₀₀ (分子量約 11000)

末端水酸基とローダミン B のカルボキシ基を縮合してラベリング後、透析によって精製したものを 100 μM 水溶液として使用し、吸光度から透過液中の濃度を算出した。

- ・PEO₂₀₀₀ (分子量約 2000)

PEO₂₀₀₀ と同様にラベル化を試みたが精製が困難だったため、そのまま透過実験に使用した。1.0 mM 水溶液を供給液として、6 時間静置し、透過液を凍結乾燥し、乾燥固体を水 2 mL に溶解したものをゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で分析し、ピーク面積から透過液中の PEO₂₀₀₀ の濃度を算出した。

4. 研究成果

【ATBP 薄膜のミクロ相分離構造】

合成した PEO₁₁₄-*b*-PDEGMA₁₇-*b*-PMA(Stb)₃₆ を用いて作製した膜のミクロ相分離構造を観察し

た結果を図3に示す。PEOドメインは、AFM位相像では明るいコントラストで示され、TEMでは暗いコントラストで示されている。いずれの像でもドットパターンが観測され、垂直配向シリンドラドメインの形成が示唆された。どちらの像でも、PEOドメインの直径は 17 ± 3 nmとなり、良い相関がとれていた。また、TEM像で観察されたドットは真円に近い形状であることから、ほとんどのシリンドラドメインが垂直に近い角度で配向していることが分かった。

感温性ポリマーとしてPDEGMAを用いたATBP薄膜では、 $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PDEGMA_{44}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{68}$ 膜でも明瞭なマイクロ相分離構造が確認できたが、PNIPAMを用いた $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PNIPAM_{42}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{85}$ 膜ではドットパターンは確認できるものの、やや不明瞭でドット配列の規則性も低かった。PDEGMAの側鎖はPEOと類似した構造を持つことから、膜中でマイクロ相分離構造が形成される際に親水性ドメインが形成ししやすい環境になっていることが予想される。

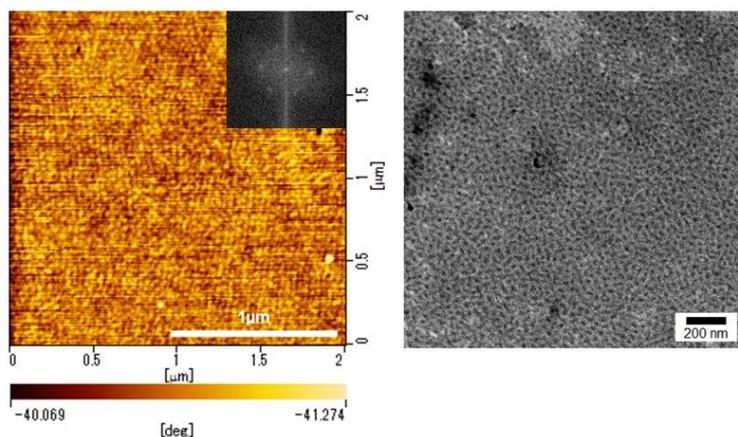


図3. 180 °C で 3.5 時間アニーリングした $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PDEGMA_{17}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{36}$ 薄膜の AFM 位相像 (左) と TEM 像 (右)。

【ATBP自立膜の膜透過実験】

図4に25 °C、40 °Cでの $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PDEGMA_{17}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{36}$ 自立膜のローダミン6G透過実験結果を示す。対象実験として、PDEGMAブロックを持たない $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{43}$ 自立膜や熱アニールを施していない $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PDEGMA_{17}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{36}$ 自立膜の透過実験も行った。熱アニールを施していない $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PDEGMA_{17}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{36}$ 自立膜ではローダミン6Gの透過はほとんど見られなかったが、熱アニール後の薄膜での透過実験ではすべて透過が見られることから、PEOシリンドラドメインが膜表面から裏面まで貫通したチャンネルとなっていることが示唆された。

25 °Cの透過実験では、PDEGMAブロックの有無にかかわらずほぼ同等の透過性能を示したが、PDEGMAのLCST以上である40 °Cでの透過実験では $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PDEGMA_{17}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{36}$ 薄膜の方が非常に高い透過性能を示した。360分後の透過量の比(40 °C / 25 °C)をとると $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PDEGMA_{17}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{36}$ では2.05の値を示し、 $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{43}$ 薄膜では1.78の値を示した。どちらの膜でも40 °C以上ではローダミン6Gの拡散性や運動性が増加することによる透過性能の向上が見られるが、PDEGMAがある場合には、さらに温度によって透過チャンネル内部に空隙が生じた効果が現れた。

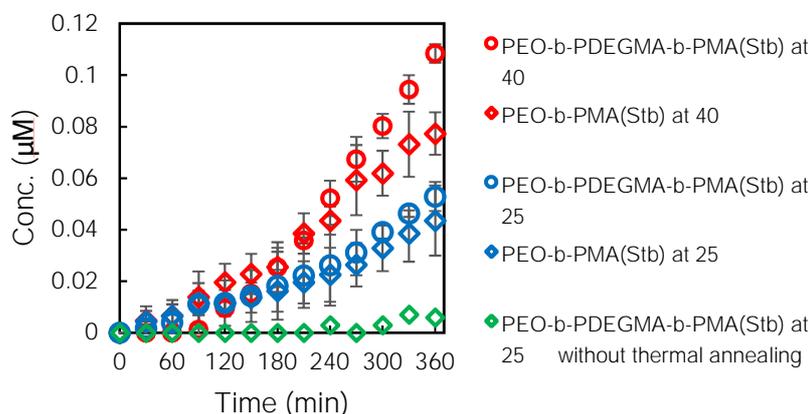


図4. ローダミン6G透過実験における透過時間と透過濃度のプロット. 赤: $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PDEGMA_{17}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{36}$ 自立膜、青: $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{43}$ 自立膜、緑: 熱アニールしていない $PEO_{114}\text{-}b\text{-}PDEGMA_{17}\text{-}b\text{-}PMA(\text{Stb})_{36}$ 自立膜

ゲート機能は感温性部位である PDEGMA の重合度を増加することによってより顕著な透過性能の差が見られることが期待できる。そこで PDEGMA の重合度がより大きい PEO₁₁₄-*b*-PDEGMA₄₄-*b*-PMA(Stb)₆₈ 自立膜を使って同様の透過実験を行った(図5左)。PEO₁₁₄-*b*-PDEGMA₁₇-*b*-PMA(Stb)₃₆ での結果と比較すると、25 °C での透過はほぼ変わらないが、40 °C での透過は増加していることが分かる。25 °C、40 °C での透過濃度比は、3.47 であった。この結果から、予想通り感温性部位の重合度増加によって透過制御がより顕著になることが分かった。

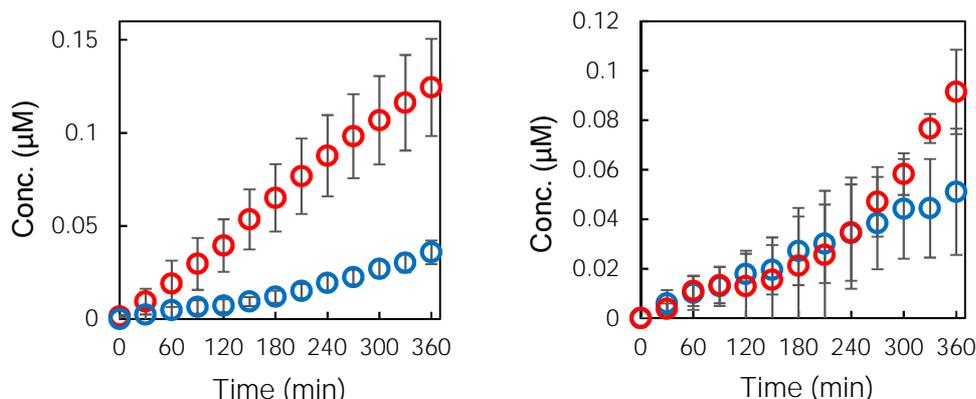


図 5. PEO₁₁₄-*b*-PDEGMA₄₄-*b*-PMA(Stb)₆₈ 自立膜 (左) と PEO₁₁₄-*b*-PNIPAM₄₂-*b*-PMA(Stb)₈₅ 自立膜 (右) を用いたローダミン 6G 透過実験における透過時間と透過濃度のプロット。

次に感温性部位として PNIPAM を有する PEO₁₁₄-*b*-PNIPAM₄₂-*b*-PMA(Stb)₈₅ 自立膜での透過実験結果を図 5 右に示す。360 分後の各温度による透過量の比を取ると 1.92 であった。この値は図 4 で算出した PEO₁₁₄-*b*-PMA(Stb)₄₃ 自立膜の比より大きいことから、PNIPAM を感温性ブロックとした場合も温度応答ゲート効果が現れていることがわかる。しかし、その効果は PEO₁₁₄-*b*-PDEGMA₁₇-*b*-PMA(Stb)₃₆ の小さかった。これは、感温性ポリマーの収縮度合いの違いによると考えられる。PDEGMA の鎖状は直鎖状で PNIPAM 側鎖よりも長い。そのため、LCST を超えて収縮した時の体積変化が PDEGMA の方が大きいと考えられ、低重合度であっても大きなゲート機能をもたらしたと考えられる。また、一部 25 °C 及び 40 °C のプロットが逆転している箇所があるが、これは PNIPAM が規則的なミクロ相分離を誘起しにくいという理由から膜自体の再現性が低く、さらに温度応答ゲート機能効果が小さいことに起因していると考えられる。

【PEO₁₁₄-*b*-PDEGMA₁₇-*b*-PMA(Stb)₃₆ 自立膜の分画サイズの検討】

アニールした PEO₁₁₄-*b*-PDEGMA₁₇-*b*-PMA(Stb)₃₆ 薄膜を用いて、PEO₁₁₀₀₀ と PEO₂₀₀₀ の透過性能を検討した。PEO₁₁₀₀₀ では、25 °C、40 °C どちらの条件でも全く透過は確認できなかった。一方、PEO₂₀₀₀ では表 1 のように 6 時間で透過が観測された。透過液の濃度がローダミン 6G に比べて大きくなっているのは、供給液濃度を 1.0 mM と 10 倍の濃度に行っていることが影響していると推察される。透過濃度の比 (40 °C / 25 °C) をとると PEO₁₁₄-*b*-PDEGMA₁₇-*b*-PMA(Stb)₃₆ では 1.87 の値を示し、PEO₁₁₄-*b*-PMA(Stb)₄₃ 薄膜では 1.27 の値を示した。PEO₂₀₀₀ の場合、ローダミン 6G に比べて温度応答ゲート機能の効果がより顕著に現れることが明らかになった。

表 1. PEO₂₀₀₀ の 6 時間透過実験の結果

	PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -PDEGMA ₁₇ - <i>b</i> -PMA(Stb) ₃₆		PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -PMA(Stb) ₄₃	
	25 °C	40 °C	25 °C	40 °C
A (μV · sec) ^{a)}	107,972	202,095	92,847	118,724
C (μM) ^{b)}	23.70±0.70	44.36±2.87	20.38±0.79	26.06±1.71

a) GPC のピーク面積。

b) 透過濃度. 濃度 - ピーク面積の検量線 (C = 4555.8 A) から算出. 6 回測定した平均値。

また、PEO の流体力学半径は以下の式で求めることができる。

$$R_h = 0.0145M_w^{0.571 \pm 0.009} \text{ (nm)}$$

この式に基づいて計算すると、PEO₁₁₀₀₀ は約 3.0 nm 程度、PEO₂₀₀₀ は 1.1 nm 程度となる。従って、25 °C でチャンネル内が密な状態でも 1 nm 程度の粒子は透過でき、40 °C で空隙ができた状態でも 3nm 以上の粒子は透過できないことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 花岡大志、仁子陽輔、渡辺茂、波多野慎悟
2. 発表標題 マイクロ相分離によりナノチャネルを誘起した温度応答性透過膜の作製
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 花岡大志、仁子陽輔、渡辺茂、波多野慎悟
2. 発表標題 温度応答性ゲート機能を付与したマイクロ相分離透過膜の作製
3. 学会等名 第29回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 花岡大志、仁子陽輔、渡辺茂、波多野慎悟
2. 発表標題 相分離界面に温度応答性ブロックを組み込んだ側鎖液晶型両親媒性トリブロックターポリマーの合成と薄膜作製
3. 学会等名 高知化学シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 花岡大志、仁子陽輔、渡辺茂、波多野慎悟
2. 発表標題 温度応答性ナノシリンダーチャネルを有する両親媒性トリブロックターポリマーマイクロ相分離膜の作製
3. 学会等名 第34回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 花岡大志、仁子陽輔、渡辺茂、波多野慎悟
2. 発表標題 温度応答性ゲート機能を付与したミクロ相分離透過膜の開発
3. 学会等名 第35回中国四国地区高分子若手大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関