

機関番号：27101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550193

研究課題名（和文） ナノ秩序化ポリマーブレンドを前駆体とする機能性多孔質材料の創製と  
応用研究課題名（英文） Development of Functional Porus Materials from Nano-ordered Polymer  
Blends as Precursors and Their Application

研究代表者

秋葉 勇（ISAMU AKIBA）

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授

研究者番号：80282797

研究成果の概要（和文）：

本研究では、ナノ秩序化された相分離構造を持つポリマーブレンドを前駆体に用いてナノ多孔質材料を創造することを試みた。ポリマーブレンドに末端官能化ポリマーを少なくとも1成分として用いることで、ナノサイズの相分離構造を形成するポリマーブレンド（ナノ相分離ポリマーブレンド）が得られることを見出した。このようなポリマーブレンドを前駆体として多孔質材料を調製したところ、前駆体の相構造を維持した多孔質材料が得られることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

The aim of this study is development of porus materials using polymer blends which form ordered phase separated structure in nano scale as precursors. It was found polymer blends containing end-functional polymers formed phase separated structure in nano scale. Using the nano-ordered polymer blends as precursors, porus materials were prepared. It was found that the phase separated structures in precursors were maintained in the obtained porus materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・高分子・繊維材料

キーワード：ポリマーアロイ 多孔質材料 精密重合

## 1. 研究開始当初の背景

ポリマーブレンドでは、選択溶媒を用いた抽出などにより、系内の特定成分のみを選択的に除去することができる。このことを利用すれば、ポリマーブレンドを多孔質体へと変換することができ、新たな価値を付与することが出来る。特に、細孔表面に機能が付与された多孔質材料は、特定の酵素の固定や特定物質の選択的吸着、分離など、極めて広範な

応用が期待できる。

機能性多孔質体の創製には、以下の要素技術が必要不可欠となる。

1. 細孔の大きさを微細かつ均一に制御
2. 細孔の形態を均一に制御
3. 細孔表面の機能化

これに対しポリマーブレンドでは、巨視的で無秩序な相分離構造が形成される。このことは、細孔の大きさや形態を均一に制御するに

あたり不利な要素となる。また、機能付与には、成分高分子の化学修飾が行われる。この場合、修飾の割合を増加させると機能の向上は達成されるが、支持体としての高分子の特性が著しく損なわれる。したがって、ポリマーブレンドを前駆体とした機能性多孔質材料の創製を成功に導く鍵は、相分離構造を微細かつ均一に制御と少ない化学修飾で効率よく機能を発現させる技術の両者を同時に達成することである。

申請者はこれまで、ポリマーブレンドにおいてナノ空間で秩序化された相分離構造を形成させる技術の開発に取り組んできた。その中で、分子鎖の末端に相補的な極性基を導入したポリマーブレンドは、ブロック共重合体様の複合体が形成し、ナノ秩序化された相分離構造を形成することを発見した。申請者が行っているこのポリマーブレンド法では、相分離界面に選択的かつ必然的に極性基が濃縮される。そのため、高分子の末端のみという極めて少量の化学修飾であっても相分離界面での極性基の濃度は極めて高くなる。この事実を利用すれば、上記のポリマーブレンドを前駆体とした機能性多孔質材料を創製するにあたっての問題点を解決することが出来る。

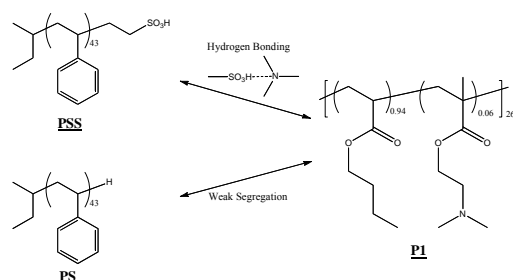
## 2. 研究の目的

本研究では、申請者がこれまでに培ってきたポリマーブレンドにおけるナノ相分離構造構築技術の中で見出された相分離界面への選択的な官能基の濃縮を利用することによって、ごく少量の官能基導入量であっても効率的に機能を発現しうる多孔質材料の創製を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) グラフト型複合体を形成するポリマーブレンドの相挙動の検討

本研究ではまず、分子鎖末端に官能基を導入した高分子として末端スルホン化ポリスチレン(PSS)を合成し(Scheme 1 左側上段)、これと三級アミノ基をもつアクリレートポリマー(P1、Scheme 1 右側)とのブレンド物の相分離構造および状態図について検討を行った。



Scheme 1

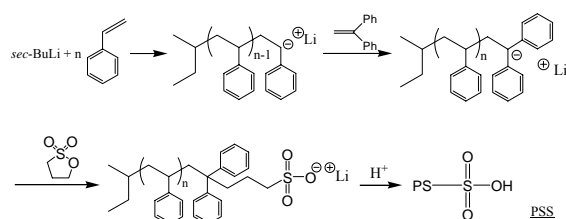
### (2) ブロック型複合体を形成するポリマーブレンドの相構造・相挙動の検討

次いで、高分子の分子構造の影響を検討するために、末端同士で水素結合を形成するポリマーブレンドの相挙動についての検討を行った。これには、末端スルホン化ポリスチレン(PSS)と末端に三級アミノ基を持つポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)(aPEHMA)のブレンドを用いた。

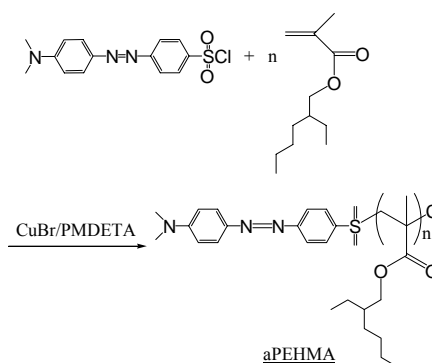
### (3) 分子構造の特殊性を利用した相構造の制御と多孔質材料の創製

(1)、(2)の検討項目ではナノ相分離構造を持つポリマーブレンドの創出には成功しているが、多孔質材料を創製するうえで良好な結果であるとは言い難い。そこで、次に分子構造により相構造を制御する試みを行った。本研究では、末端官能化線状ポリマーに対して、多官能の多岐高分子を合成し、これと末端官能化線状ポリマーのブレンド物が形成する相分離構造について検討を行い、多孔質材料への変換を行った。

(1)~(3)のいずれの検討課題においても、ナノ相構造及び相転移は小角X線散乱(SAXS)測定により行った。SAXS測定は、大型放射光施設 SPring-8 の BL40B2 および BL45XU にて行った。また、顕微鏡観察、目視観察および熱分析測定を相補的に行うことで、相挙動の検討を行った。また、末端変性ポリマーをはじめ、各種高分子試料の合成は、リビングアニオン重合及び制御ラジカル重合法により行った。PSS および aPEHMA の合成経路を Scheme 2、3 に示す。



Scheme 2



Scheme 3

#### 4. 研究成果

##### (1) グラフト型複合体を形成する高分子混合系にみられる特異的相挙動

PSS-P1 混合系が形成する相構造・相挙動について検討を行った。末端未変性のポリスチレンと PDMAEA のブレンドは巨視的に相分離するが、PSS-PDMAEA 系では巨視的な相分離は観察されなかった。これに対し小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行ったところ、巨視的には均一であるが、ナノ空間で相分離していることを示す明瞭なピークが観察された。この散乱ピークは温度、組成の変化に応じて変化し、ナノ相分離構造が温度、組成によりコントロールできることが示唆された。また、温度上昇に伴い、ピーク強度の急激な低下が観察され、Fig.1 に示す特徴的な相図を示すことが分かった。図中のグレーの網掛け部分がナノ相分離している状態、が未変性ポリマーブレンドのクラウド点である。このように2つの極大を持つことがわかる。このような特徴的な相図は田中らにより、ブロック共重合体様の複合体を形成するポリマーブレンドにおいて予測されており、本系の結果とよく一致している。この場合、臨界組成と分子間水素結合の等量点が近接する場合、両者の強豪により、このような現象がみられる。本系では Fig.1 中の破線で示した組成が化学量論が釣り合う組成であり、相図における2つの極大の中間に位置している。したがって、この組成では、1相であるがブロック共重合体様の複合体が形成されている状態であると考えることができる。その場合、SAXS において、コリレーションホールに由来するピークが観察されることが予測できる。そこで、この組成の混合物に対して室温で SAXS 測定を行ったところ、Fig.2 に示すように、非常に弱く、ブロードなピークが観察された。これは、この組成において、ナノ相分離はしていないが、ブロック共重合体様の複合体が形成されていることを意味している。

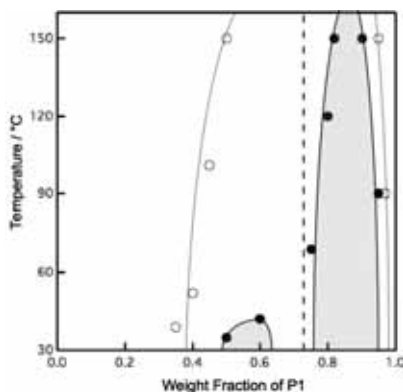


Fig. 1. PSS-P1 ブレンドの相図。○: 未変性 PS-P1 ブレンドのクラウド点 ●: SAXS により求めた PSS-P1 ブレンドの相境界。破線は P1 と PSS の末端基が等量になる混合比。

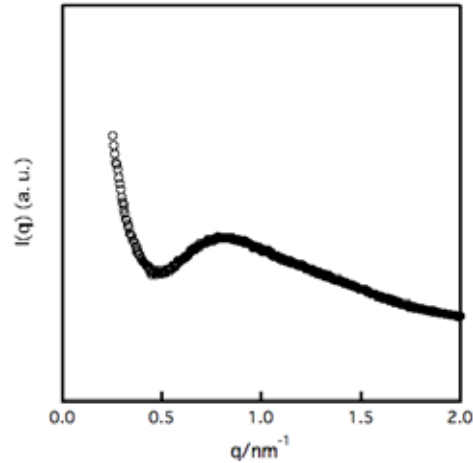


Fig. 2. PSS-P1(0.7)ブレンドの SAXS プロファイル。Fig.1 の相図上では相溶している領域であるが、コリレーションホールに由来するブロードなピークが確認できる。

##### (2) ブロック型複合体を形成する高分子混合系におけるナノ相分離構造形成と相挙動

ブロック型複合体を形成する PSS-aPEHMA 混合系が形成する相構造・相挙動について検討を行った。混合物はいずれの組成でも透明であり、巨視的に均一であることが分かった。これに対し、示差走査熱量計を用いて熱分析を行ったところ、Fig.3 に示すように、2つのガラス転移が観察され、系が微視的には相分離していることが確認された。

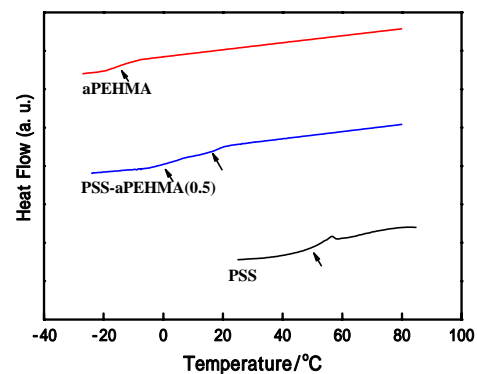


Fig. 3. PSS、PEHMA および PSS-PEHMA(0.5) ブレンドの DSC サーモグラム。ブレンド物のサーモグラムには2つのガラス転移が見られる(図中矢印)。

そこで、このブレンドに対して SAXS 測定を行ったところ、Fig. 4 に示すように、ナノ空間で相分離していることを示す散乱ピーク

が観察された。また、温度上昇させていくと、115 °C以上で急激にピーク強度が低下していることがわかる。これは、ブロック共重合体の秩序-無秩序転移と類似の挙動であり、このブレンドが真にブロック型複合体を形成していることが示された。しかし、この系においては、混合比を変化させても形成される相分離構造はラメラ構造であることが示唆された。

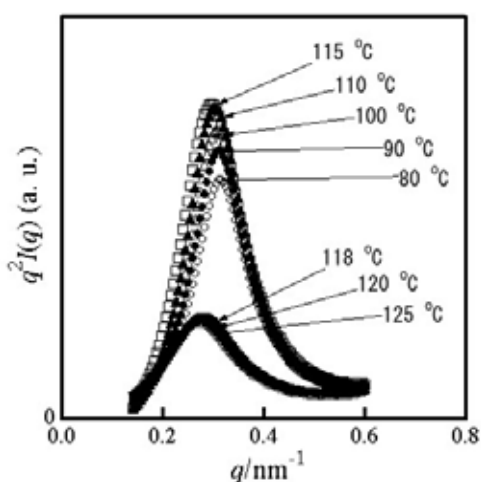


Fig. 4. PSS-PEHMA(0.5)ブレンドの SAXS プロファイルと温度変化 .

### (3) 分子構造の特殊性を利用した相構造の制御と多孔質材料の創製

通常、多孔質材料を創製する場合、連続相中に球状あるいは棒状の孔が形成されていることが望ましい。それは、ラメラ構造では、連続相がないために、一方の相を選択的に取り出すことにより得られる高分子フィルムの自律性が損なわれるためである。したがって、上記で検討してきた混合系では、多孔質材料の前駆体として好適であるとは考えにくい。そこで、一方の成分の分子構造の特殊性を利用して相構造を制御する試みを行った。特殊な構造を持つポリマーとして、多官能のハイパーランチポリマー(HBP)を用いた。このHBPと末端にpHに応答して発色するダンシル基を持つポリメタクリル酸メチル(aPMMA)のブレンド物は混合比に応じて相構造が変化し、比較的広い組成範囲でHBP相が棒状となる相分離構造が形成されることが見出された。そこで、この棒状ナノドメインを持つポリマーブレンドを前駆体として多孔質材料への変換を、選択溶媒を用いたHBP相の選択的抽出法により試みた。抽出後の材料に対する元素分析から、HBPがほとんど除去されていることが確認された。得られ

た多孔質フィルムからのSAXSプロファイルを Fig. 5 に示す。1:3<sup>0.5</sup> の位置にピークと肩が確認でき、棒状の孔を持つ多孔質材料であることが確認された。また、このSAXSプロファイルから得られた長周期は、前駆体のドメイン間距離と同一であり、前駆体のナノ相分離構造が多孔質材料において維持されることを見出した。ここ結果から、HBPを用いることで、ナノ秩序化された孔を持つ多孔質プラスチックフィルムの創製に成功した。また、得られた多孔質フィルムは、酸性水溶液中で瞬時に赤変したことから、孔表面にaPMMAの末端基が濃縮されていることが示唆された。

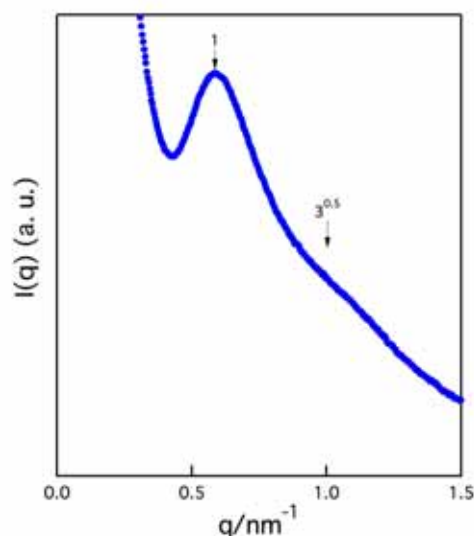


Fig. 5. HBP-aPMMA ブレンドを前駆体として調製した多孔質フィルムの SAXS プロファイル .

### 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12件)

1. G. Tamura, Y. Shinohara, I. Akiba, A. Tamura, M. Oishi, Y. Nagasaki, K. Sakurai and Y. Amemiya, J. Phys. Conf. Ser., 査読有, 2011, 272, 012018.
2. M. Sakou, A. Takechi, M. Handa, Y. Shinohara, Y. Amemiya, H. Masunaga, H. Ogawa, N. Yagi, K. Sakurai and I. Akiba, J. Phys. Conf. Ser., 査読有, 2011, 272, 012022.
3. H. Masunaga, A. Nakano, K. Yamamoto, K. Uezu, K. Sakurai and I. Akiba, J. Phys. Conf. Ser., 査読有, 2011, 272, 012023.
4. T. Nishimura, H. Masunaga, H. Ogawa,

- I. Akiba and K. Sakurai, Chem. Lett., 査読有, 2010, 39, 686-687.
5. T. Nishimura, T. Cho, A. M. Kelly, M. E. Powell, J. S. Fossey, S. D. Bull, T. D. James, H. Masunaga, I. Akiba and K. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, 2010, 83, 1010-1018.
  6. H. Mizuki, M. Toyomura, K. Uezu, H. Yasui, T. Kawano, I. Akiba, T. Kawahara, S. Hatae, N. Sakamoto, M. Akiyama, C. Mozota, H. Umeki and K. Yamaga, J. Env. Eng. Manage., 査読有, 2010, 20, 109-113.
  7. I. Akiba, N. Terada, S. Hashida, K. Sakurai, T. Sato, S. Koichi, M. Yokoyama, H. Masunaga, H. Ogawa, K. Ito and N. Yagi, Langmuir, 査読有, 2010, 26, 7544-7551.
  8. I. Akiba, Y. Akino, H. Masunaga and K. Sakurai, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 査読有, 2010, 14, 012009.
  9. M. Sakuragi, S. Kusuki, E. Hamada, H. Masunaga, H. Ogawa, I. Akiba and K. Sakurai, J. Phys. Conf. Ser., 査読有, 2009, 184, 012008.
  10. K. Naruse, K. Eguchi, I. Akiba, K. Sakurai, H. Masunaga, H. Ogawa and J. S. Fossey, J. Phys. Chem. B., 査読有, 2009, 113, 10222-10229.
  11. K. Yamamoto, A. Nakano, H. Masunaga and I. Akiba, e-Poym., 査読有, 2008, 78.
  12. Y. Li, I. Akiba, S. Harrison and K. L. Wooley, Adv. Funct. Mater., 査読有, 2008, 18, 551-559.
- [学会発表](計 23 件)
1. I. Akiba, S. Hashida, H. Masunaga, H. Ogawa, N. Yagi, K. Shiraishi, M. Yokoyama, and K. Sakurai, *Pacificchem 2010*, **Dec. 14-20**, Hawaii, USA (2010).
  2. Y. Akino, H. Masunaga, H. Ogawa, I. Akiba, and K. Sakurai, *Pacificchem 2010*, **Dec. 14-20**, Hawaii, USA (2010).
  3. H. Masunaga, A. Nakano, K. Yamamoto, A. Toyonaga, K. Sakurai, and I. Akiba, *JST ERATO-CREST Joint Symposium: Future Trend in Softmaterial Research with Advanced Light Source*, **Sept. 1-3**, Hyogo, Japan (2010).
  4. A. Takechi, M. Sakou, M. Handa, Y. Shinohara, Y. Amemiya, H. Masunaga, H. Ogawa, N. Yagi, I. Akiba, and K. Sakurai, *JST ERATO-CREST Joint Symposium: Future Trend in Softmaterial Research with Advanced Light Source*, **Sept. 1-3**, Hyogo, Japan (2010).
  5. M. Sakou, A. Takechi, M. Handa, Y. Shinohara, Y. Amemiya, H. Masunaga, H. Ogawa, N. Yagi, K. Sakurai, and I. Akiba, *JST ERATO-CREST Joint Symposium: Future Trend in Softmaterial Research with Advanced Light Source*, **Sept. 1-3**, Hyogo, Japan (2010).
  6. G. Tamura, Y. Shinohara, I. Akiba, A. Tamura, M. Oishi, Y. Nagasaki, K. Sakurai and Y. Amemiya, *JST ERATO-CREST Joint Symposium: Future Trend in Softmaterial Research with Advanced Light Source*, **Sept. 1-3**, Hyogo, Japan (2010).
  7. 秋野雄亮, 増永啓康, 小川紘樹, 秋葉勇, 櫻井和朗 第 59 回高分子討論会, 札幌 (2010).
  8. 松谷泰斗, 山本勝宏, 櫻井伸一, 秋葉勇 第 59 回高分子討論会, 札幌 (2010).
  9. 秋野雄亮, 増永啓康, 小川紘樹, 秋葉勇, 櫻井和朗 第 47 回化学関連支部合同九州大会, 北九州 (2010).
  10. 松谷泰斗, 山本勝宏, 櫻井伸一, 秋葉勇 第 59 回高分子年次大会, 横浜 (2010).
  11. 西村智貴, 増永啓康, 秋葉勇, 櫻井和朗 59 回高分子年次大会, 横浜 (2010).
  12. 秋葉勇, 橋田智史, 増永啓康, 小川紘樹, 八木直人, 白石貢一, 横山昌幸, 櫻井和朗 第 59 回高分子年次大会, 横浜 (2010).
  13. 酒匂恵, 川原貴佳, 坂口剛正, 西村智貴, 秋葉勇, 櫻井和朗 第 59 回高分子年次大会, 横浜 (2010).
  14. Y. Akino, H. Masunaga, and I. Akiba, *Kyushu-Seibu/Pusan-Kyeongnam Joint Symposium on High Polymers (14th) and Fibers (12th)*, **Oct. 25-27**, Kagoshima, Japan (2009).
  15. T. Nishimura, H. Masunaga, I. Akiba and K. Sakurai, *Kyushu-Seibu/Pusan-Kyeongnam Joint Symposium on High Polymers (14th) and Fibers (12th)*, **Oct. 25-27**, Kagoshima, Japan (2009).
  16. I. Akiba, N. Terada, H. Masunaga, H. Ogawa, N. Yagi, M. Yokoyama, and K. Sakurai, *XIV International Conference on Small-angle Scattering* **Sept 13-18**, Oxford, UK (2009).
  17. I. Akiba, Y. Akino, H. Masunaga, and K. Sakurai, *Synchrotron Radiation in Polymer Science IV*, **Sept. 8-11**, Rolduc Abbey, NLD (2009).
  18. I. Akiba, Y. Akino, H. Masunaga, and K. Sakurai, *Synchrotron Radiation in Polymer Science IV*, **Sept. 8-11**, Rolduc Abbey, NLD (2009).
  19. T. Matsutani, N. Umegaki, K. Yamamoto, S. Sakurai, and I. Akiba, *1st FAPS Polymer*

Congress, Oct 20-23, Nagoya, Japan (2009).

20. 秋野雄亮, 亀本康平, 増永啓康, 秋葉勇  
第 46 回化学関連支部合同九州大会, 北九州 (2009).
21. 秋葉勇, 山本研二, 亀本康平, 増永啓康  
第 57 回高分子討論会, 大阪 (2008).
22. 亀本康平, 秋葉勇, 武田徹 第 57 回高分子学会年次大会, 横浜 (2008).
23. 佐田博紀, 秋葉勇 第 57 回高分子学会年次大会, 横浜(2008).

〔図書〕(計 1 件)

秋葉 勇 (著書、分担執筆), “分子設計に基づくポリマーブレンドの相構造制御”, ナノポリマーアロイ 第 4 章, 技術情報協会, 東京, 2010.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://chempro.env.kitakyu-u.ac.jp/~iakiba/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

秋葉 勇 (AKIBA ISAMU)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授  
研究者番号：80282797