

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655215

研究課題名(和文) 高分子固体の高次構造を利用したブロック共重合体の創製と機能発現

研究課題名(英文) Functionality and preparation of block copolymer reflecting microstructure of polymer solid

研究代表者

西野 孝 (Nishino, Takashi)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40180624

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：モノマーからの高分子合成ではなく、成形済の結晶性高分子固体に対する後反応により、結晶・非晶の高次構造をモノマー連鎖長に反映させたブロック共重合体の創製と機能発現を目的とした。非晶領域に迅速に拡散する超臨界二酸化炭素を反応媒体として利用し、非晶のみでの迅速な反応を通して、結晶性高分子の高次構造を鎖の一次構造制御に反映させ、従来の合成法とは全くパラダイムを異にするブロック共重合体の合成に成功し、特異な物性の発現を見出した。

研究成果の概要(英文)：Instead of copolymerization of monomers, we succeeded to prepare block copolymer reflecting crystallite-amorphous morphology of crystalline polymers, where segments in the amorphous region were selectively post functionalized in supercritical carbon dioxide.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

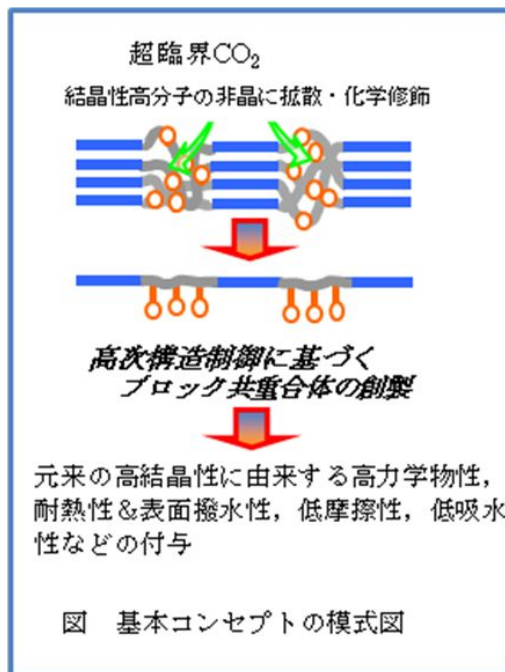
キーワード：高分子構造・物性 高分子合成 構造・機能材料 表面・界面物性 環境対応

1. 研究開始当初の背景

高分子の最終製品に至るまでは、高分子合成による一次構造の制御 成形による高次構造制御 加工による物性発現が普遍的なルートとなる。 について、中でもブロック共重合体の創製は高分子研究の大きな課題であり、リビング重合によるポリスチレン系共重合体の合成を中心に工業的な生産が試みられてきた。しかし、合成には希少遷移金属を触媒として利用し、多量の有機溶媒が用いられ、微量の水分の混入も許されないなど厳密な反応条件の制御が求められている【新高分子実験学4, 高分子学会編, 共立出版(1996)】。さらに、一般のブロック共重合体においてはブロック連鎖に依存した高次構造制御が図られるが、最終製品に高い力学性能が求められる結晶性高分子には対応できていない【井出文雄, ポリマアロイ設計, 工業調査会 (1996)】。

2. 研究の目的

モノマーからの高分子合成ではなく、成形済の結晶性高分子固体に対する後反応により、結晶・非晶の高次構造をモノマー連鎖長に反映させたブロック共重合体の創製を目的とする。本研究では、非晶領域に迅速に拡散する超臨界二酸化炭素を反応媒体として利用し、非晶のみでの迅速な反応を通して、結晶性高分子の高次構造を鎖の一次構造制御に反映させることでブロック共重合体を創製する。図には基本コンセプトの概念図を示した。これにより、従来の合成法とは全くパラダイムを異にするブロック共重合体創製の手法をめざす。



3. 研究の方法

結晶性高分子として、対象としては親水性高分子としてポリビニルアルコール(PVA),

疎水性高分子としてはポリエチレン(PE)を取り上げ、ブロック的に官能基を導入することで、本来の結晶性高分子としての性能を保持した状態での新規機能(親水性高分子の疎水化, 疎水性高分子の親水化, 高熱伝導性, 高接着性, 低摩擦性, 抗血栓性等の生体適合性, 抗菌性)付与を検討する。

初年度には本手法による新規ブロック共重合体の創製方法を確立し、次年度以降に応用展開を図った。

PVA フィルムに対しては、sc-CO₂ 中で、長鎖アルキル基を有するラウリン酸クロライド (C₁₁H₂₃COCl) を用いたアシル化を試みた。この際、PVA として、日本合成化学工業(株)製、ゴーセノールNH-18(重合度=1800, けん化度99%以上)を用い、水溶液からキャストしたフィルムに100°C・30分間熱処理を施した(厚み100μm)。このフィルムに対して、図2に示した装置を用いて、sc-CO₂ 雰囲気下(70°C, 20MPa)でPVA に対して5倍mol量のC₁₁H₂₃COCl, および触媒としてピリジンを用いて、1時間アシル化を行った。

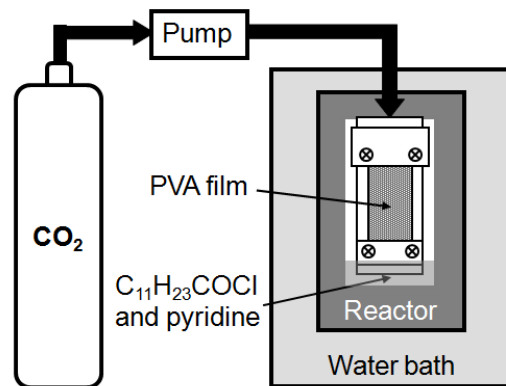


Fig. 2 sc-CO₂ を持った反応装置

4. 研究成果

sc-CO₂ 中で反応を行うことによりフィルム形状を保持したまま、試料表面においてほぼ完全にアシル化が進行したことをIR測定より確認した。なお、フィルム全体のアシル化率は32%であった。図3には、アシル化前後における試料のX線回折プロファイルを示した。アシル化後においてもPVAの101/10-1反射に基づく回折ピークが確認された。このことから、sc-CO₂ を用いることで、PVAの非晶領域で優先的にアシル化が進行したことが示唆された。また、2θ=4°付近に新たなピークが出現し、導入された長鎖アルキル基の自己組織化に由来すると考えられた。

図4には、PVAのアシル化(超臨界法試料)により導入された長鎖アルキル基の模式図を示した。上述のように、超臨界法試

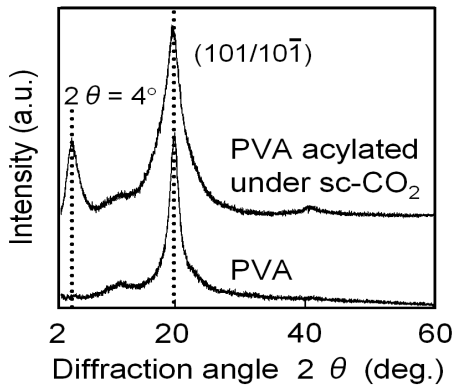


Fig. 3 PVA and アシル化 PVA(sc-CO₂ (70°C, 1h)) のX線回折プロファイル

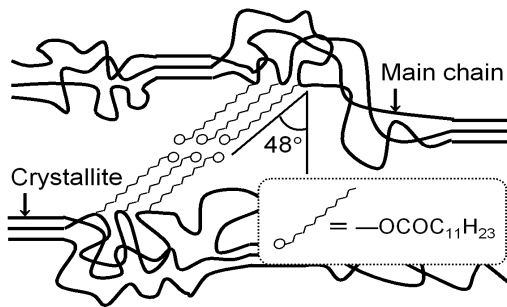


Fig. 4 アシル化PVAの微細構造モデル

料においては非晶領域が優先的にアシル化される。したがって図4のように、PVA主鎖の結晶性を保持したまま、非晶領域に導入された長鎖アルキル基が自己組織化した構造をとるものと考えられた。2θ=4°のピークの面間隔(22)より、長鎖アルキル基はPVA分子鎖間で約48°傾いて自己組織化しているものと考えられた。なお、この傾斜角は、同じ長さのアルキル基を有するラウリン酸のC型結晶に対応した。

図5には、アシル化前後における各試料の応力-ひずみ曲線を示した。反応前のPVAフィルムは高い強度・弾性率を示した。

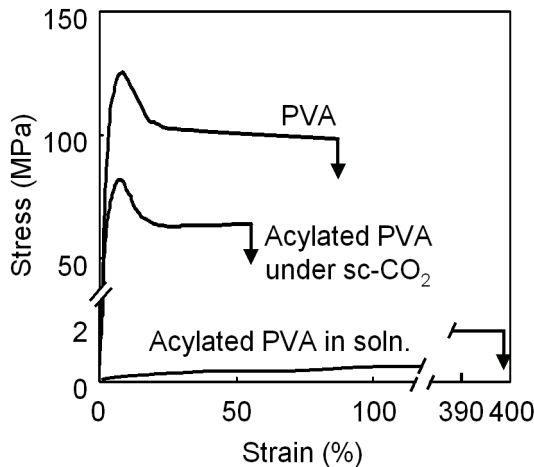


図5 PVA, アシル化 PVA フィルムの応力-ひずみ曲線

sc-CO₂ 中でのアシル化後、これらは共に低下したが、溶液法試料に比較すると顕著に高い値を有した。これは、上述のように溶液法試料では結晶性が失われたのに対して、超臨界法試料において、PVAの結晶性が保持されていたことと対応している。

さて、sc-CO₂ 中で PVA に対するアシル化を行ったところ、得られた試料表面には粘着性が発現することを見出した。この現象は当初予期しなかったものであり、そこで、試料の粘着特性について以下検討を行った。

表1には、試料の粘着特性の評価の一つとして傾斜式ボールタック試験(JIS Z 0237)を行った結果を示した。

表1 タック試験の結果 値が大きいほど粘着性が高いことを示す指標.

Sample	Tack (Ball No.)
PVA	< 3
Acylated PVA under SC-CO ₂	17±2
Cellophane adhesive tape	16±1

この試験では、傾斜角30度の斜面上からボールを転がし、試料上で5秒以上完全に静止したボールの大きさ(Ball No.)よりタックを評価する。未反応のPVAはタックを示さなかったが、アシル化後の試料においてタックは大幅に上昇し、市販セロハンテープに匹敵するものとなった。試料表面にタックが発現した原因は、導入された長鎖アルキル基が分子鎖の運動性を促進したためと考えられた。sc-CO₂を用いることで、PVAの高い結晶性を保持した粘着フィルムを一工程で創製することに成功した。

ポリエチレンへの無水マレイン酸の導入にも同手法を適用した。反応のスキームを図9に示す。高压容器に超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を無水マレイン酸共存下で封入し、二酸化炭素の超臨界状態(sc-CO₂)にて処理を行った。なお、無水マレイン酸とUHMWPEは互いに接してお

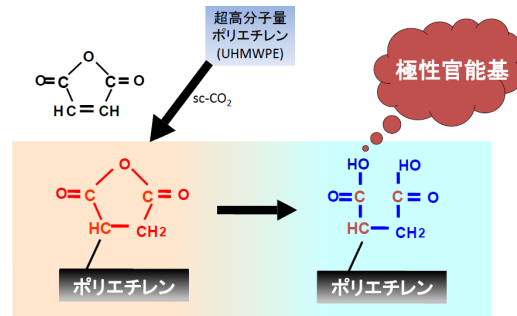


図6 sc-CO₂でのUHMWPEへの無水マレイン酸のグラフト

らず, $sc\text{-CO}_2$ を媒体として反応が進行する。この際, $sc\text{-CO}_2$ は UHMWPE の結晶領域には入ることはできず, 非晶領域にのみに到達するため, 無水マレイン酸のグラフトによる化学修飾もまた非晶領域で進行する。したがって, グラフト反応が確実に生じていることは赤外線分光分析などで確認できたが, UHMWPE の結晶化度や融点は変化せず, 超延伸することで高弾性率材料の創製が可能となった。

次に, 無水マレイン酸をグラフトした UHMWPE を 60 倍に超延伸したテープにエポキシ樹脂を塗布し, アルミニウム板に接着した。テープとアルミニウム板の間の接着強度を 90° 剥離試験により測定した。得られた結果を図 7 に示した。

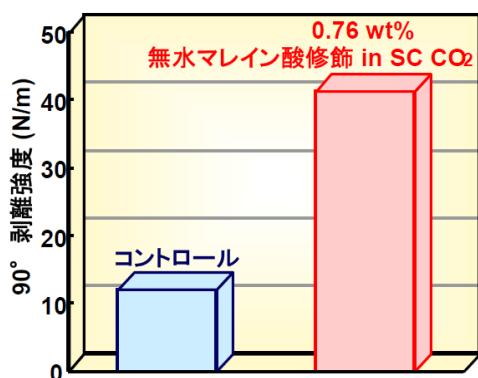


図 7 無水マレイン酸をグラフトし, 超延伸を施した UHMWPE の接着強度

無水マレイン酸グラフトを行わないコントロール試料の接着強度が低い値を示したのに比較して, グラフト試料では接着強度 4 倍以上増加した。これは無水マレイン酸がアルミニウムとの接着に寄与した結果と考えられる。また, この際, テープのクリープ速度が低下した。一般に超延伸 UHMWPE テープは高強度・高弾性率を示す一方, クリープ速度が高いことが知られている。このことは構造材料への利用展開上課題とされている。つまり荷重下で経時的に変形が増加するようでは材料としての信頼性が損なわれてしまう。これは弱い van der Waals 力しか働かないポリエチレン分子鎖同士が相互に滑る機構に基づいている。この点に関して, 無水マレイン酸のグラフトは, その極性力に基づき UHMWPE 分子鎖の滑りを抑制した結果と考えられ, クリープの課題の改善を図ることができた。さらに, 極性基の導入によりポリエチレンへの染色性の付与も可能となり, 高性能, 高機能材料の創製に成功した。

以上示した来たように, 本研究では, 非晶領域に迅速に拡散する超臨界二酸化炭素を反応媒体として利用し, 非晶のみでの迅速な反応を通して, 結晶性高分子の高次構造を鎖の一次構造制御に反映させ,

従来の合成法とは全くパラダイムを異にするブロック共重合体創製の手法をめざした。

まず, 結晶性高分子としてポリビニルアルコールを被修飾体として取り上げ, その固体フィルムに対し, 超臨界二酸化炭素 ($sc\text{-CO}_2$) 中で, 長鎖アルキル基を有するラウリン酸クロライド ($C_{11}H_{23}COCl$) を用いたアシル化を試み, 親水性高分子の成形体にブロック的に疎水基の導入を試みた。得られたフィルムのバルク構造を X 線回折, 赤外線吸収スペクトル, 元素分析により評価した結果, 結晶領域を破壊することなくアシル基を側鎖に導入することに成功した。さらに長鎖アルキル鎖が自己組織化し, 主鎖・側鎖共に結晶性の X 線回折ピークを出現させることを見出した。これらを通して, 同手法の有効性を明らかにすることができた。さらに, 研究の過程において, 修飾物表面が粘着性を示すことを別途見出し, 粘着特性としてタック, 剥離強度, 保持力の三特性の測定を行った結果, 市販粘着テープと同等以上の性能を発揮することを明らかにした。

さらに同手法を超高分子量ポリエチレンへの無水マレイン酸のグラフトにも適用し, 従来法とは異なり, $sc\text{-CO}_2$ を用いることで, 本来の構造, 物性を損なうことなくブロック的な化学修飾が可能となり, 高強度・高弾性率に加え, UHMWPE に高接着性, 低クリープ性, 高染色性を付与することに成功した。

これらの成果は本研究で生み出された萌芽研究が実用材料へも有用に適用できることを意味している。一方で, 高压容器の導入という点で設備投資を含めたコストの点は $sc\text{-CO}_2$ を利用する場合には常に課題とされており, その克服が今後の発展を図る上で重要である。

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 5 件)

Uniaxial drawing of poly(vinylalcohol) / graphene oxide nanocomposites
Seira Morimune, Masaru Kotera, Takashi Nishino, Takuya Goto
Carbon, vol.70, pp.38-45 (2014). 【査読有】

Surface Deformation Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate) With a Different Draw Ratio Using Atomic Force Microscopy
Masaru Kotera, Akiko Nozawa, Sachie Kakimoto & Takashi Nishino
J. Macromol. Sci. Part B, -Phys., vol.52, pp.1861-1869 (2013). 【査読有】

Microstructures of BPDA-PPD polyimide thin films with different thicknesses
Masaru Kotera, Boo Samyul, Kouhei Araie, Yuri Sugioka, Takashi Nishino, Satoshi Maji, Miki Noda, Kazunobu Senoo, Tomoyuki Koganezawa, Ichiro Hirozawa
Polymer, vol.54, 2435-2439 (2013) 【査読有】

Water repellent all-cellulose nanocomposite by silane coupling treatment
Hossein Yousefi, Takashi Nishino, Alireza Shakeri, Mehdi Faezipour, Ghanbar Ebrahimi, Masaru Kotera ., *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol.27, 1324-1334 (2013)
【査読有】

Interfacial structure of all-polyethylene laminate using scanning thermal microscope and nano-Raman Spectroscopy
Masaru Kotera, Yoshimasa Urushihara, Daiki Izumo, Takashi Nishino, *Polymer*, vol.53, 1966-1971 (2012) 【査読有】

〔学会発表〕(計 5 件)

超臨界二酸化炭素を反応媒体としたポリビニルアルコールの化学修飾
梅原佑紀・吉尾 梓・小寺 賢・西野 孝,
第 5 8 回高分子研究発表会(神戸) ,
2012.7.13

西野 孝, キンカ高分子化学研修コース,
(招待講演)近畿化学協会,大阪科学技術センター, 2012..2.16

西野 孝, ポリ- -オレフィン表面/界面尾構造と物性,平成 2 5 年度繊維学会年次大会,(招待講演),タワーホール船堀, 2013.6.19

〔図書〕(計 1 件)

西野 孝, 接着・解体技術総覧, エヌジー
ティーツー 766 (525-529 担当)(2011)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:

権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
<http://www2.kobe-u.ac.jp/~tnishino/cx4.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西野 孝(Takashi Nishino)
神戸大学 大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40180624

(2) 研究分担者

小寺 賢(Masaru Kotera)
神戸大学大学院工学研究科・助教
研究者番号: 3040330

(3) 連携研究者

該当なし