

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 20 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550223

研究課題名(和文) 究極の分離膜としての無欠陥超薄膜創製を目指した可溶性2次元ポリマー1分子膜の合成

研究課題名(英文) Synthesis of soluble two-dimensional polymer as a separation membrane for creating defect-free ultrathin film

研究代表者

垣花 百合子(KAKIHANA, YURIKO)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：90592014

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本申請研究では、新規の可溶性シリコンラダーポリマーおよび2次元ポリマーの前駆体を合成することに成功した。得られたポリマーは、酸素選択透過性の改質に効果があることがわかった。可溶性2次元ポリマーを得ることはできたが、単離および構造解析がされておらず不完全であるため、今後、単離および構造解析に向けた検討がさらに必要である。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we synthesized novel soluble silicon ladder polymer and two-dimensional polymer precursor which was effective in oxygen permselectivity. Although we obtained soluble two-dimensional polymer, it is necessary to further research for isolation and structural analysis.

研究分野：高分子合成

キーワード：分離膜 2次元 可溶性

1. 研究開始当初の背景

規則的なサイズの分子孔を持つ2次元シートポリマーが合成できれば、考えうる最も薄い厚み(原子の厚み:数オングストローム、サブナノメートル)を持つ分子ふるい膜つまり、最超薄分子ふるい膜が得られる。

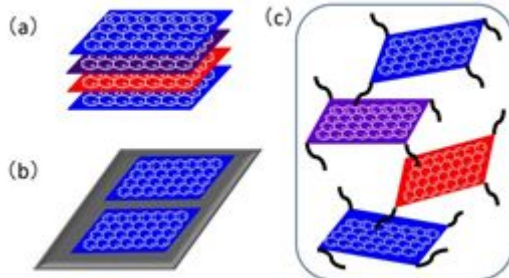


図1 2次元ポリマーの分類

多くの合成高分子が知られているが、2次元(シート)ポリマー、特に自立型の2次元ポリマーはほとんど知られていない。その大きな理由は、合成時に3次元化してしまうことと、仮に2次元ポリマーが合成できたとしても、スタッキングにより不溶化しやすい点が挙げられる(図1a)。表面重合による2次元ポリマー合成が報告されている(図1b)が、それを剥離して自立型の2次元ポリマー(図1c)を得た例は知られていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来には存在していない、より高度な機能と自己支持性を有する超薄膜の開発を目指して、考えうる最も薄い厚み(原子の厚み:数オングストローム、サブナノメートル)を持ち(最超薄膜)、規則的なサイズの分子孔を持つ膜を得るために、2次元(シート)ポリマー合成法を開発すること、そしてこのポリマー1分子からなる分子ふるい膜創製を実現することである。ここで特に問題となるのは、2次元(シート)ポリマーのその構造ゆえの低い可溶性あるいは不溶性である。このことは、成形そのものを困難とする。そこで我々は、以下のアプローチを提案した。

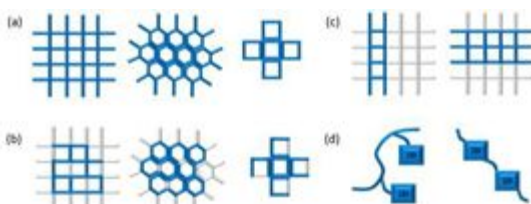


図2 2次元ポリマーとその前駆体

- 1) 2次元(シート)ポリマーの前駆体ポリマー(図2)としてまず、ラダーポリマー(図2c)を合成し、これを2次元(2D)化する。
- 2) 膜表面に3官能性縮合官能基を持つ2Dモノマーを2次元配列させ(図3)、これを重縮合し2D化する。
- 3) ペンダント末端に重縮合官能基を持つらせんポリマー(図4左)のカラムナー液晶を鋳型として、その後、光環化芳香族化分解反応(SCAT)(図4)を用いて剥離を行う(図5)。

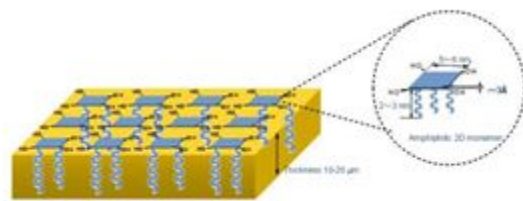


図3 光環化芳香族化分解(SCAT)

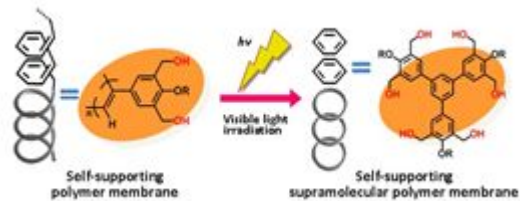


図4 光環化芳香族化分解(SCAT)

3. 研究の方法

本研究で、具体的には以下の3つアプローチを用いて2次元(シート)ポリマー合成を行った。

1. シリコンラダーポリマーの前駆体として、超分子ラダーポリマーを用いた。
2. 2次元ポリマーの前駆体モノマーとして、SCAT(図4右)で得られるC3対称の3官能性化合物を膜表面で反応させた。
3. 2次元ポリマーの前駆体モノマーとして、C3対称の3官能性化合物等価体とみなせる光分解性のシス-シソイダル片巻きらせんポリフェニルアセチレンのカラムナー結晶(図5)を用いた。

最終的にはこれらのポリマーを複合膜化し、その機能を調べる。

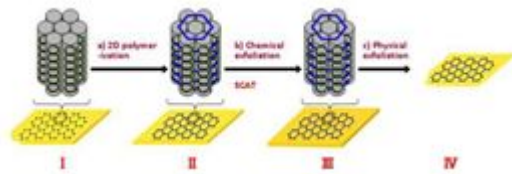


図5 シス-シソイダル片巻きらせんポリフェニルアセチレンのカラムナー結晶を鋳型とした2D化と剥離

4. 研究成果

- 1) 新規の可溶性シリコンラダーポリマーを得ることに成功した。得られたポリマーは、溶解性はあるが分子量が低く、高分子化を行うと不溶化傾向にあり製膜が難しくなった。現在、製膜性向上のため、1次元ポリシロキサンとの複合化を検討している。
- 2) 2次元ポリマーの前駆体ポリマーとして、SCATで得られるC3対称の3官能性化合物を膜表面に濃縮させることおよび3官能性化合物間の膜状態で重縮合を行うことにより酸素選択透過性の改質に効果があることを見出した。これらの効果の要因はまだ解明できていない。
- 3) 2次元ポリマーの前駆体ポリマーとして、C3対称の3官能性化合物等価体とみなせる光分解性のシス-シソイダル片巻きらせんポリフェニルアセチレンのカラムナー結晶のペンダント末端の重縮合官能基の反応を種々の条件で検討した。その結果、得られた化合物の可溶成分を得ることができた。

以上のことから、単離および構造解析がされておらず不完全ではあるが、2次元ポリマーの前駆体である可溶性ポリマーを得ることができた。今後、単離および構造解析に向けた検討がさらに必要である。

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0件)

〔学会発表〕(計4件)

- 1) T. Aoki, Synthesis and permeation of 2D polymers and related polymers, 2014 International Symposium on Polymer Materials, Harbin and Qiqihar, China, 2014. 7. 4

- 2) 加藤史也、垣花百合子、金子匠、劉立佳、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹、超分子前駆体よりの可溶性ポリシルセスキオキサンのラダー構造の完全性と気体選択透過性との関係、第61回高分子学会年次大会、横浜、2012. 5. 29
- 3) 垣花百合子、加藤史也、金子匠、劉立佳、大石智之、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹、超分子前駆体よりのラダー構造を含む可溶性ポリシルセスキオキサン含有膜の気体透過性、第34回日本膜学会年会、東京、2012. 5. 8
- 4) 李軍、王建軍、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹、二つの-SiH基を持つフェニルアセチレンの合成、重合と気体分子選択透過性、第34回日本膜学会年会、東京、2012. 5. 8

〔図書〕(計0件)

〔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：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

研究代表者

http://www2.kobe-u.ac.jp/~matuyama/cx14HP/index_j.html

研究分担者

<http://www.gs.niigata-u.ac.jp/~kantak00/AokenHP/JpnTop.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

垣花百合子 (KAKIHANA YURIKO)
神戸大学・工学研究科・学術研究員
研究者番号：90592014

(2) 研究分担者

青木俊樹 (AOKI TOSHIKI)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：80212372

(3) 連携研究者

()

研究者番号：