

平成21年6月14日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19710077
 研究課題名（和文）ブロックポリマーの連結点一分子機能化による表面官能基化されたナノフィルター
 の作製
 研究課題名（英文）Fabrication of nanoporous polymers thin film using thermally cleavage of amphiphilic liquid crystalline block copolymers with sulfonic ester linker

研究代表者
 鈴木 幸光（SUZUKI YUKIMITSU）
 東京工業大学・資源化学研究所・産学官連携研究員
 研究者番号：00401513

研究成果の概要：

ブロック共重合体のブロック間の連結点に分解性の分子を修飾した高分子を原子移動ラジカル重合法により合成した。ポリエチレンオキシド（PEO）のスルホン酸エステルを連結点とした高分子は熱によりPEOの自己分解反応が進行することを明らかにした。薄膜中でシリンダー型の相分離構造を形成した高分子を光により架橋したのち200度で熱処理すると洗浄などの操作なしにナノフィルターが形成していることが明らかになった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	0	2,200,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	330,000	3,630,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：高分子合成・高分子構造・物性

1. 研究開始当初の背景

一次元高分子ナノポーラス材料は、この材料をテンプレートとする高密度磁気記録材料や蛋白質分離などの応用のために近年非常に魅力的な材料として注目されている。これらナノ物質の作製は近年極めて大きな進歩を遂げたが、作製された空孔表面に機能性分子を規則的に配列する合成・作製経路の設計はほとんどなされていない。そのため、これらナノ物質の作製では、空孔表面の分子構造の設計や制御よりむしろ可能なかぎり効率的に大面

積化された材料を作製することが中心であった。

2. 目的

垂直配向シリンダー型高分子から空孔内壁面に官能基を周期的に有する材料を一段階で作製し、空孔内壁面にイオン性分子を発生させることを目的とした。

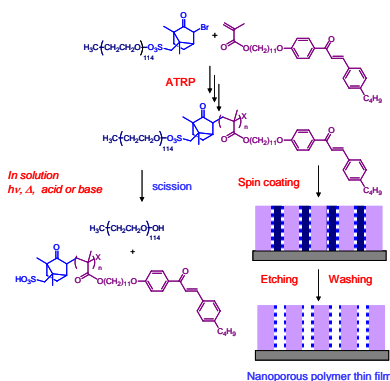
3. 研究の方法

垂直配向性が保証されているブロック共重合体を使用し、その連結点一分子だけそれぞれのブロックに開裂できる官能基を導入する。

その方法として、ブロック共重合体の合成は、開裂性分子を組み込んだマクロ開始剤から行う。生成したブロック共重合体の熱特性を詳細に検討し、その開裂挙動を検討する。

4. 研究成果

(1) 開始剤の合成 開裂性分子のビルディングブロックとしてスルホン酸エステルを選んだ。スルホン酸エステルのエステル結合は、熱や酸、塩基などの化学エッチングにより容易に開裂でき、また生成するスルホン酸は、強いブレンステッド酸として知られている。スルホン酸部位として天然から容易に入手できる原子移動ラジカル重合の開始能を有する(+)-3-ブromoカンファー-8-スルホン酸アンモニウム塩(1)を出発原料として開始剤の合成を行った。カンファースルホン酸エステルマクロ開始剤(PEO₁₁₄-sulf-Br)を2行程収率76%で得た。また¹H NMRからカンファースルホン酸部位の開始剤への導入率は100%で再現性よく得られることがわかった。



Scheme 1 Synthesis of PEO₁₁₄-sulf-*b*-PMA(Chal) block copolymers with cleavable linker and fabrication of nanoporous polymer thin films.

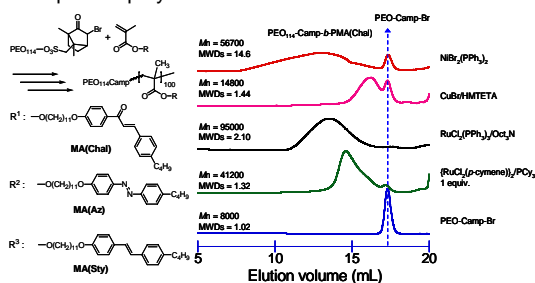


Figure 1 GPC profiles of living radical polymerization of MA(Chal) from PEO₁₁₄-sulf-Br as an initiator.

(2) ブロック共重合体の合成 PEO₁₁₄-sulf-Br

を開始剤として液晶性メタアクリレート誘導体の原子移動ラジカル重合をアニソール中 80 °C、48 時間で行った (Figure 1)。{RuCl₂(*p*-cymene)}₂/PCy₃を用いるとモノマーは 60%以上消費し、また比較的分子量分布の狭い (MWDs = 1.32) 高分子が得られた。しかしながら、触媒量や反応時間にかかわらず開始剤は完全に消費しなかった。これは開始剤の・・プロモケトンの開始能が成長末端ラジカルの反応性より低いため高分子成長反応中、常に開始反応が進行していることを示唆している。

ここで得られたポリマー (M_n = 22700, MWDs = 1.32) の水面展開膜を作成し、RuO₄ で PEO ドメインを選択染色した後、透過型電子顕微鏡により薄膜中でのマイクロ相分離構造を観察した。重合度 n = 50 から調製した薄膜において、六方格子に配列した周期 23 nm のマイクロ相分離構造を有していることがわかった。以上の結果からヘキサゴナルシリンダー型マイクロ相分離構造を形成する開裂性スルホン酸エステルを組み込んだ光架橋性液晶性ブロック共重合体の合成に成功した。

(3) DSC による熱履歴および構造変化 合成した高分子 PEO₁₁₄-sulf-*b*-PMA(Chal)₅₈ (M_n = 22700, MWDs = 1.32) の熱特性について示差走査熱測定 (DSC) を行った。150 °C で熱処理したサンプルを再度 150 °C 以上の異なる温度で熱処理し、その温度で 3 分間等温保持した。熱処理温度を 200 °C 以上にするると熱処理前の冷却過程で 70 °C に観測されたブロック共重合体の PMA(Chal)₅₈ 側鎖液晶に由来する等方性-液晶転移のピークは消失し、新たに 54 °C にピークが現れた。一方、PEO 由来の -23 °C のピークが減少し、0 °C にピークが観測された。側鎖液晶の相転移温度を熱処理温度に対しプロットすると 200 °C で液晶相転移温度が変化した。

熱処理後の相転移温度は、PMA(Chal) ホモポリマーの等方性-液晶転移の相転移温度と一致した。PEO の結晶化エンタルピー (・H_{PEO}) を温度に対してプロットすると、こちらも 200 °C で結晶化エンタルピーが減少しはじめた。これらの結果から、ブロック共重合体は、200 °C 以上でホモポリマーへ変化していることが示唆された。以上の結果から、ブロック共重合体は 200 °C で加熱することで定量的にホモポリマーに切断されることがわかった。

(4) 開裂性リンカー低分子モデル1での末端構造および反応機構の解析反応 切断部位の末端構造を確認するために、オリゴPEO4との連結部位モデル1を合成し200℃で反応を追跡した(Figure 1(A))。熱重量測定から200℃で等温保持すると38%重量減少した。重量減少後の分子量は、モデル分子1の重量($M_w = 501.43$)から算出した重量減少後の理論分子量($M_w = 501.43 \times 0.620 = 310.9$)とカンファースルホン酸($M_w = 311.1$)の分子量とよい一致を示した。反応により残存した物質とモデル分子1のFT-IRスペクトルは、対応するカンファースルホン酸を定量的に生成することを確認した。ブロック共重合体のDSCとモデル分子のTGからブロック共重合体は、設計した連結点から定量的に開裂し、その開裂後の開裂部位の官能基は、スルホン酸を発生していることが明らかになった。

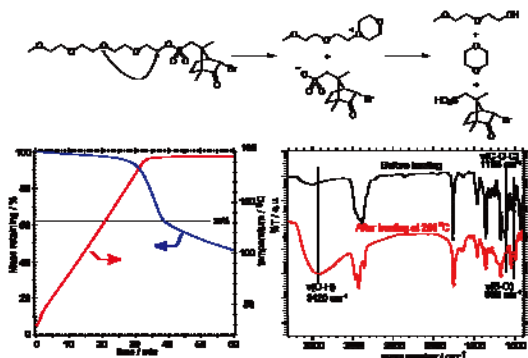


Figure 2 (A) Thermogravimetric analysis of model compound heating from 30 to 200 °C at 20 °C/min and holding at 200 °C for 30 min. A mass loss of 38% calcd was observed. (B) FT-IR spectra of model compound 1 before and of 1 after heating.

(5) 薄膜での熱による連結点切断に伴うポーラス構造の作製 マトリックス部位を架橋するために313 nmの光を照射し、カルコン部位の[2+2]環化反応させた薄膜を、196℃で20分加熱し、スルホン酸エステルの開裂を行った。FT-IRスペクトルは、ポリエチレンオキシドのC-O-C伸縮振動に由来する 1103 cm^{-1} のピークが消失した。この結果からシリンドラ部位のPEOが除去されポーラス高分子が作製されたことが示唆された。

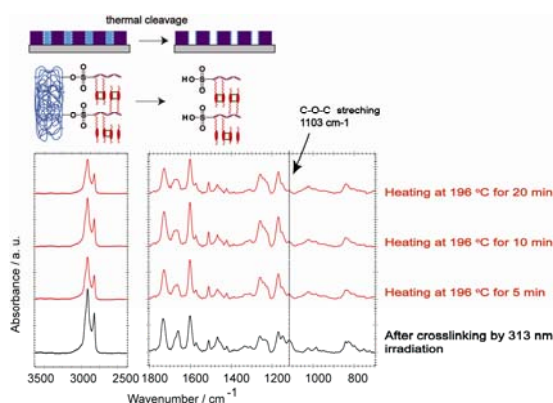


Figure 3 FT-IR spectra of block polymer 1 of thin films before and of 1 after heating at 196 °C.

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)

[学会発表] (計4件)

① 鈴木 幸光、浅岡 定幸、鎌田香織、小村元憲、彌田 智一

「熱誘起開裂性リンカーを有する両親媒性液晶ブロック共重合体のマイクロ相分離薄膜」
第58回高分子学会年次大会, 2009年5月23日(横浜)

② 鈴木 幸光、鎌田香織、小村元憲、彌田 智一

両親媒性液晶ブロック共重合体の相分離界面の修飾：スルホン酸エステルの連結点の熱開裂を利用したナノポーラス薄膜の作製

日本化学会第89回春季年会 2009年3月28日(船橋)

③ 鈴木 幸光、鎌田香織、小村元憲、彌田 智一

「熱開裂性ブロック共重合体からのナノポーラス高分子薄膜と空孔内壁機能化」

第57回高分子討論会, 2008年9月26日(大阪)

④ 鈴木 幸光、鎌田香織、小村元憲、彌田 智一

「開裂性リンカーを組み込んだ両親媒性液晶ブロック共重合体の合成とナノ相分離構造」

第56回高分子討論会, 2008年9月19日(富山)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

①発明者 彌田智一、浅岡定幸、鈴木幸光、中西治通、松本信一、有川英一

産業財産権の名称 “マイクロ相分離膜構造膜、及びその製造方法”

権利者 国立大学法人 東京工業大学、トヨタ自動車株式会社

産業財産権の種類、番号 2007-227972

出願年月日 2007年9月3日

○取得状況（計0件）

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 幸光 (SUZUKI YUKIMITSU)

東京工業大学・資源化学研究所・産学官連携
研究員

研究者番号：00401513

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし