

機関番号：51501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20750092

研究課題名（和文） “準ソフト系” コロイド結晶における構造固体化技術の開発

研究課題名（英文） Development of Methods for Immobilization of “Semi-soft” Colloidal Crystals

研究代表者

森永 隆志（MORINAGA TAKASHI）

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・助教

研究者番号：30467435

研究成果の概要（和文）：準ソフト系コロイド結晶の構成因子である濃厚ポリマーブラシ層の構造設計を行うことで、コロイド結晶の構造固定化を行った。具体的にはブロック共重合による複合微粒子の最外郭への光架橋性側鎖を導入し、この複合微粒子を用いてコロイド結晶を作成した。結晶化前後の構造を共焦点顕微鏡により直接観察し、光架橋の前後で結晶化構造が維持されていることを確認した。この技術を重合性イオン液体に拡張し、新規なイオン伝導経路を有する固体電解質を創製した。

研究成果の概要（英文）：Immobilization of semi-soft colloidal crystals was carried out by designing a concentrated polymer brush layer which is one of components of semi-soft colloidal crystals. Hybrid particles carrying photo-crosslinkable groups in the outer block of brush layer were synthesized. The crystallites were immobilized via crosslinking reactions between the brush layers. The direct observation of the dispersion by confocal laser scanning microscopy revealed that the crystal structure was retained after an immobilization process. Applying this technology to ionic-liquid monomers, a novel solid polymer electrolyte which has high ion-conductive polymer network structure was fabricated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：自己組織化高分子、コロイド結晶、濃厚ポリマーブラシ

1. 研究開始当初の背景

申請者は単峰性かつ単分散性の濃厚ポリマーブラシ/シリカ微粒子（SiP）複合微粒子を用いた新規コロイド結晶を創製し、その特性を明らかにしてきた。コロイド結晶は、様々な光学材料ならびに機能性材料への応用が期待されるが、その力学的強度は低く、材料としての実用化に際して、結晶構造の固定化が必要不可欠であると考えられている。

剛体球反発および静電反発力を駆動力と

する、既存のハード系およびソフト系コロイド結晶においてもこの試みはこれまでに行われてきた。いずれの場合もモノマーと架橋剤を含む溶媒中でコロイド結晶を作成し、重合することで溶液全体をゲル化し、コロイド結晶の固定化を試みているが、ゲル化に伴う体積収縮が結晶構造に及ぼす影響は少ないというのが現状である。それ故にゲル化後の結晶構造の保持に関する実験的な検証は、反射スペクトルのような結晶構造の乱れが反映されにくい光学特性や、局所的な配

列構造を対象とした直接観察にとどまっていた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では準ソフト系コロイド結晶をさらに発展させるべく、結晶構造の半永久的な固定化法の開発を第一の目標とする。

(2) 結晶構造を固定化したコロイド結晶の応用展開として、ポリマー電池の電解質として高い性能を発現すると期待される高イオン伝導性ポリマー電解質の創製を第二の目標とする。

3. 研究の方法

(1) リビングラジカル重合法の多様かつ自在な構造制御能を活用し、準ソフト系コロイド結晶の構成因子である濃厚ポリマーブラシ層の構造設計を行う。具体的にはブロック共重合による複合微粒子の最外郭への光架橋性側鎖の導入を検討する。これを用いた準ソフト系コロイド結晶の作成と光照射によるゲル化のそれぞれの過程について結晶構造を観察し、条件の最適化を行う。

(2) 上記計画で確立する技術を基に、高イオン伝導性ポリマー電解質を創製する。具体的にはイオン液体モノマーを用いて微粒子表面に濃厚ポリマーブラシ層を形成し、この複合微粒子から成る準ソフト系コロイド結晶を作成した後、結晶構造を固定化することで、高いイオン伝導性と機械強度の両立を目指す。

4. 研究成果

(1) 反応性の官能基を有するモノマーのブロック共重合を行い、最外郭に化学修飾が可能な反応性の側鎖を含有する濃厚ポリマーブラシ/シリカ微粒子複合体を合成した。続いて、導入した反応性の側鎖を化学修飾により架橋性の側鎖に変換することを試みた。架橋反応は溶液対流の影響が懸念される熱開始よりも、光による開始が適切であると考え、光ラジカル重合によって架橋が進行すると期待されるビニル基を側鎖に導入した。最外郭に架橋性側鎖を有する濃厚ポリマーブラシ/シリカ微粒子複合体を用いて、準ソフト系コロイド結晶を作成した。光架橋には紫外光照射装置を用いた。照射時間および照射光強度の最適化により、結晶構造を保持しつつ、系全体が均一にゲル化する条件を確立するに至った。結晶構造の固体化には計画書で危惧されたとおり、遊離ポリマーの存在が不可欠であった。この成果は準ソフト系コロイド結晶が一定の自由体積を有していることを裏付けるものでもある。

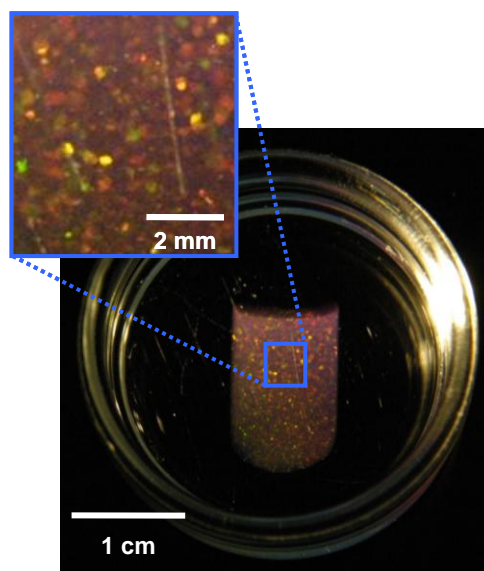


図1 セルから抽出した固定化コロイド結晶

各過程における結晶構造の観察は、共焦点レーザースキャン顕微鏡 (CLSM) を用いて固定化前後のコロイド結晶の結晶構造を in-situ で観察した。当初は架橋反応の進行に伴って体積収縮が起これ、結晶構造の崩壊が確認されたが、各種条件の最適化により結晶構造を保持しつつコロイド結晶の結晶構造を固定化することに成功した。

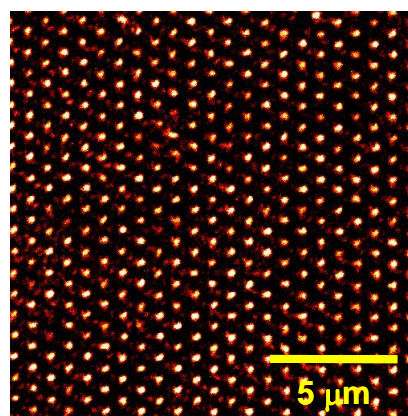


図2 固定化コロイド結晶の CLSM 画像

(2) リビングラジカル重合に適応可能な四級アンモニウム塩型イオン液体モノマーを用いて、重合条件の最適化を行った。重合溶媒としてアセトニトリル、銅/ビピリジン錯体を用いた原子移動ラジカル重合 (ATRP) により、重合度 10~2000 の範囲で狭い分子量分布 (1.3 以下) を保ちつつ自在に分子量

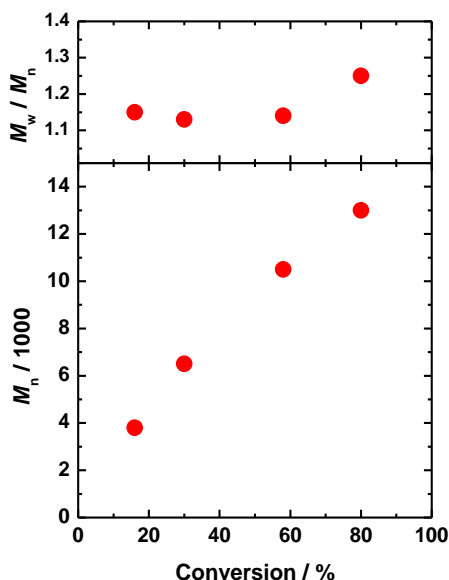


図4 イオン液体モノマーの ATRP 挙動

を制御する手法を確立した。さらに、上記で確立したイオン液体モノマーの ATRP を単分散シリカ微粒子上での表面開始重合に適用することにより、シリカ微粒子上に分子鎖長の揃ったイオン液体濃厚ポリマーブラシの導入を行ったところ、合成過程で粒子間凝集を伴うことなく、 1 nm^2 あたり 0.15 本という濃厚ブラシ領域に達する高いグラフト密度を達成した。

続いて、合成されたイオン液体ポリマーブラシ/シリカ複合微粒子 (PSiP) を用いて、微粒子積層型固体電解質の創製を試みたところ、アセトニトリルを溶媒とするキャスト製膜法により自立性の固体膜を得ることができた。電子顕微鏡ならびに原子間力顕微鏡測定よりこの固体膜中では PSiP が三次元的に規則配列した構造を有していることが明らかとなった。この固体膜のイオン伝導性を評価した結果、ポリマー成分のみの場合と比較して、100 倍以上も高いイオン伝導性を示した。磁場勾配 NMR 測定により各成分の移動速度を測定した結果、固体中あるにもかかわらず

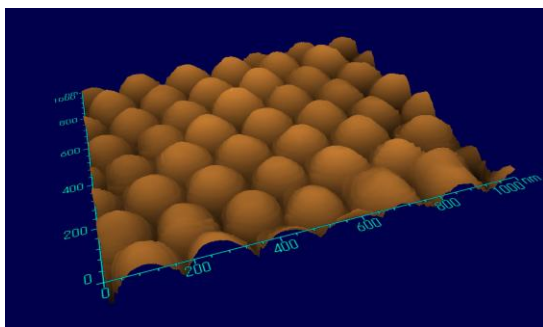


図5 固体電解質の原子間力顕微鏡像

ならず同組成のイオン液体のそれに匹敵する値を示していることから、ブラシ末端は高い分子運動性を有すると予想され、PSiP の集積膜は粒子間隙に連続したイオン伝導ネットワークチャンネルを形成していると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

① T. Morinaga, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, Structural Analysis of “Semi-soft” Colloidal Crystals by Confocal Laser Scanning Microscopy, *Macromolecules*, 41, 3620-3626 (2008), 査読有

[学会発表] (計6件)

① 八木佑介・成富拓也・森永隆志・佐藤貴哉・辻井敬亘・福田猛、イオン液体ポリマー/シリカ複合微粒子の合成とそのイオン伝導性、繊維学会年次大会、2008年6月19日

② 五十嵐辰也・丸金祥子・森永隆志・佐藤貴哉・大野工司・辻井敬亘・福田猛、イオン液体モノマーのリビングラジカル重合と高いイオン伝導性高分子電解質膜への応用、第58回高分子学会年次大会、2009年5月27日

③ 石塚竹生・森永隆志・佐藤貴哉・大野工司・辻井敬亘・福田猛、イオン液体モノマーのリビングラジカル重合によるハイパーブランチ構造イオン液体ポリマーの合成、第58回高分子学会年次大会、2009年5月27日

④ 五十嵐辰也・丸金祥子・森永隆志・佐藤貴哉・大野工司・辻井敬亘・福田猛、イオン液体ポリマー/シリカ複合微粒子の合成と高いイオン伝導性高分子電解質膜への応用、第58回高分子討論会、2009年9月17日

⑤ 五十嵐辰也・丸金祥子・森永隆志・佐藤貴哉、イオン液体ポリマー/シリカ複合微粒子の合成とそのポリマー電解質への応用、第15回高専シンポジウム in いわき、2010年1月23日

⑥ 本間大海・森永隆志・佐藤貴哉、プロトン伝導性イオン液体のリビングラジカル重合とその応用、第15回高専シンポジウム in いわき、2010年1月23日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森永 隆志 (MORINAGA TAKASHI)

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・助教
研究者番号：30467435

(2)連携研究者

佐藤 貴哉 (SATO TAKAYA)

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・教授
研究者番号：30399258

辻井 敬亘 (TSUJII YOSHINOBU)

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・教授
研究者番号：00217308

大野 工司 (OHNO KOHJI)

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・教授
研究者番号：00335217