

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550201

研究課題名（和文） 結晶性ブロック共重合体の相互侵入球晶と結晶ラメラ間における輸送現象

研究課題名（英文） Interpenetrating spherulites and transportation phenomena through interlamellar region of crystalline block copolymers

研究代表者

池原 飛之（IKEHARA TAKAYUKI）

神奈川大学・工学部・教授 研究者番号：90242015

研究成果の概要（和文）：結晶性のブロック共重合体において、ある成分の球晶の内部において、別の成分が球晶成長することがある（相互侵入球晶の形成）。本研究では、結晶性ブロック共重合体のラメラ形成と、ラメラ間におけるダイナミクスについて検討した。この結果未結晶成分は、主に結晶成分の狭いラメラの間に閉じ込められること、ラメラ間における結晶化ダイナミクスは、ラメラ間隔とブロック間結合の存在の両方の影響を受けること、及び結晶化条件によりラメラ間のアモルファス領域における物質の拡散挙動を制御可能であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）： Crystalline/crystalline block copolymers often show the formation of interpenetrating spherulites, where the spherulitic growth of one component continues inside the spherulite of the other component. In this study, the formation of lamellar structure in the crystalline block copolymers and crystallization and diffusion in the interlamellar amorphous regions were investigated. we concluded that (i) the uncrystallized components are confined in the interlamellar regions of the spherulites of the crystallized component, (ii) the crystallization kinetics in the interlamellar regions are largely influenced by both interlamellar spacing and chain connectivity between the blocks, and (iii) molecular diffusion in the amorphous interlamellar regions of the copolymers can be controlled by adjusting the crystallization conditions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：高分子、球晶、ブロック共重合体、相互侵入球晶、ラメラ構造

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者らはこれまでに、相溶性のある結晶性/結晶性ポリマーブレンドについて研究を行ってきており、異種成分の球晶同士が接触後も、お互いの球晶内に侵入して球晶が成長する現象（相互侵入球晶）を報告してき

た（図1）。通常同種成分の球晶同士では、球晶の接触により成長が停止するため、相互侵入現象は起こらない。相互侵入球晶は、poly(ethylene succinate)/poly(ethylene oxide) (PES/PEO) 系をはじめとして、相溶の結晶性/結晶性ポリマーブレンドにて普遍的に生じ

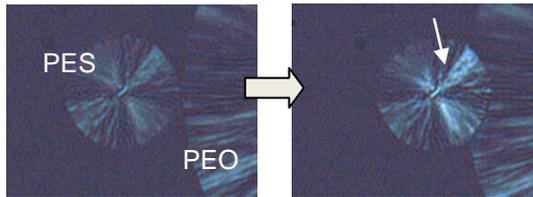


図 1. PES-*b*-PEO の相互侵入球晶

る現象である。球晶内において、間隔が数 10 ナノメートルのラメラ間、または数 100 ナノメートルのフィブリル（ラメラスタック）間に、異種成分の融液が残存していることがこの現象の要因である（図 2）。

申請者らの予備的な実験において、相溶の結晶性/結晶性ブロック共重合体も同様に球晶の相互侵入現象を示した。図 1 には、偏光顕微鏡 (POM) を用いて撮影した PES と PEO からなるブロック共重合体 (PES-*b*-PEO) の結晶化過程を示すが、PES 球晶内に PEO 球晶が侵入し、PES 球晶の内部の複屈折が増大している。しかし、同種の成分で構成されるポリマーブレンドと比較すると、相互侵入球晶の結晶化ダイナミクスには明らかな違いが存在するはずである。これは、ポリマーブレンドではフィブリル間に排除された異種成分の結晶化が転移速度の主因となるが、ブロック共重合体では二種類の高分子が連結しているため、異種成分がラメラ間のみならず、そこで相互侵入球晶が成長すると考えられるためである。この時ラメラ間での結晶化は、二次元的な制約と、ラメラ表面に固定化された高分子の並進運動の制限の二つの抑制効果が働く。二つの効果を分離して実験を行うことは困難であり、それぞれの効果とどの程度分子運動を抑制し、相転移に影響を与えるかについては未解明の課題であった。しかし研究開始当初、これまでに相溶の結晶性ブロック共重合体の他の研究例は皆無であったため、この系が示す相転移ダイナミクス、結晶化に伴い構築される高次構造の形態については、全く明らかになっていなかった。

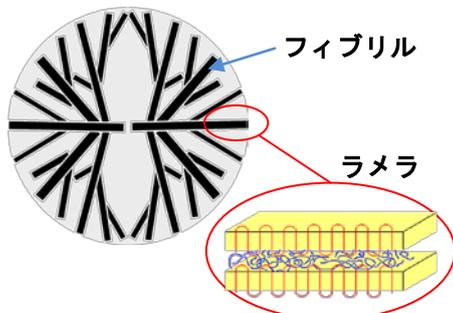


図 2. 球晶の高次構造

## 2. 研究の目的

本研究では、結晶性ブロック共重合体の結晶化に伴い形成されるラメラ構造を制御し、狭いラメラ間に存在する未結晶成分の分子運動を評価する。また、このラメラ間における低分子の輸送現象について検討する。

(1) 相溶の結晶性/結晶性ブロック共重合体において、異なるブロック長の低融点成分を有するコポリマーの高融点成分を結晶化し、ラメラ間隔を制御する。このラメラ間における低融点成分の結晶化挙動とラメラ間隔の関係を検討する。また、同組成のポリマーブレンドとも結晶化挙動を比較し、ラメラ間、及びフィブリル間における分子運動の違いについて明らかにする。

(2) 相溶の結晶性/結晶性ブロック共重合体のブロック間に、熱には安定で、紫外光により切断可能な結合を導入する。この共重合体を利用することにより、狭いラメラ間に閉じ込められた高分子の結晶化ダイナミクスを解析できるモデル系を構築する。具体的な手法として、ブロック共重合体の高融点成分を結晶化させると、低融点成分がフィブリル間には排除されず、ラメラ間のみには排除される。その後、光によりブロック間結合を切り離すことによって、狭いラメラ空間に低融点成分を閉じ込めることが出来る（図 3）。この状態は、相溶の結晶性ポリマーブレンドのラメラ間に排除された低融点成分のモデルと同一であるが、ブレンド系では、ラメラ間のみならず選択的に低融点成分を局在化させることは出来ない。これを利用することにより、二次元空間における分子運動性や、相転移を検討することが出来る。また同質の共重合体において、光切断を行わない系と結晶化挙動を比較することにより、ラメラ間での分子運動性に対するブロック間結合の影響について評価を行うことも可能となる。

(3) 結晶性ブロック共重合体における高次構造のアモルファス領域を、分子を伝達する輸送経路とすることに焦点を当てた研究を行う。十分な力学的強度を有した状態で、このような材料を機能させる上でも、ブロック共重合体に結晶性を有するものに優位性がある。特に結晶成分としてメタノールを排除可能な高分子を用い、非晶領域にプロトン伝導性を与えることで、ダイレクトメタノール型燃料電池 (DMFC) 用のプロトン交換膜へと展開することが可能である。まず結晶性ブロック共重合体において結晶化温度を変化させることによりラメラ間隔を制御する。更に、ラメラ間の非晶領域にあたる部位に、プロトン伝導性の官能基を担持させる。得られた結晶性/プロトン伝導性ブロック共重合体の結晶ラメラの隙間においてプロトンを選択的に透過させる。

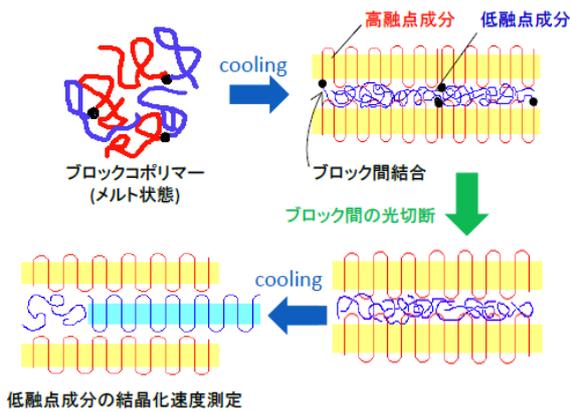


図 3. ブロック共重合体の結晶化に伴うラメラ構造の構築とブロック間の光切断

### 3. 研究の方法

(1) 相溶の結晶性/結晶性ブロック共重合体として、PES-*b*-PEO を使用した。PES-*b*-PEO の合成には、PES ( $M_w = 10,000$ ,  $T_m \sim 108^\circ\text{C}$ ) と、6 種類の分子量の PEO ( $T_m \sim 60^\circ\text{C}$ ) を使用した。最初に、PES と無髄コハク酸をピリジン中にて  $80^\circ\text{C}$ 、12 時間反応させることで、PES の末端に存在する水酸基をカルボン酸に置換した。カルボン酸化された PES と PEO を、クロロホルムに溶解して混合、乾燥した後、 $120^\circ\text{C}$  で試料を融解させて。減圧乾燥を行った後、触媒として titanium (IV) tetrabutoxide を滴下し、窒素気流下、 $140^\circ\text{C}$  で約 15 時間反応を行った。反応終了後、リサイクル GPC を用いて未反応の高分子を除去し、PEO 分子量の異なる PES-*b*-PEO を得た。PES が結晶化、PEO が融解している温度において、ラメラ構造の長周期を小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて測定した。PES 球晶中における PEO の結晶化速度の測定には、示差走査熱量計 (DSC) を用いた。まず PES を結晶化させた後、PES 球晶中における PEO の等温結晶化過程において、発熱量を測定した。得られた発熱量から結晶化度を求め、結晶化度の時間依存性から、Avrami 式

$$\log\{-\ln(1-X(t))\} = n \log t + \log k \quad \dots (1)$$

を用いて解析した。ここで  $t$  は結晶化時間、 $X(t)$  は時間  $t$  における結晶化度、 $k$  は結晶化速度定数、 $n$  は結晶化様式に起因する Avrami 指数である。(1) 式から Avrami 指数  $n$  と結晶化速度  $k$  を求め、PES と PEO の結晶化様式と結晶化速度を評価し、同組成比の PES/PEO ブレンドと比較した。

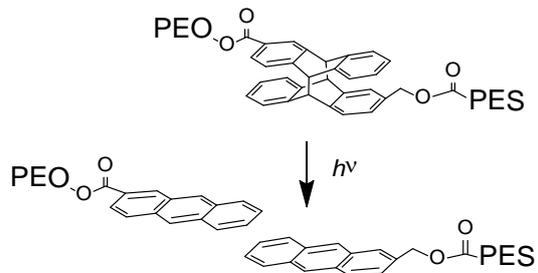
(2) ブロック間結合を紫外光により切断可能とするため、PES 末端、及び PEO 末端をアントラセン二量体、またはアセタール基を介して結合させ、その後、リサイクル GPC にて未反応の高分子を除去することで、二種類の光

切断可能なブロック間結合を有する PES-*b*-PEO (図 4) を合成した。ブロック間結合の光切断には、試料をメルト状態から高融点成分の PES のみを結晶化させた後、超高压水銀灯 ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) により光切断し、吸光度スペクトル、及び GPC 測定によりブロック間の切断の確認を行った。球晶成長速度は POM により測定した。

(3) 結晶性/プロトン伝導性ブロック共重合体として、sulfonated styrene-ethylene-styrene (sSES) トリブロックコポリマーを使用した。sSES の合成は、まず styrene-butadiene-styrene (SBS) トリブロックコポリマーの tris (triphenylphosphine) rhodium (I) chloride を触媒とした還元水素化により、SES を合成した。SES はトルエンに溶解後、キャストして乾燥させた後、更に SES 中の polyethylene を融解、等温結晶化させることで膜を作製した。これをクロロ硫酸/1,2-ジクロロエタン溶液にてスルホン化し、sSES を得た。膜のプロトン伝導度は、膜を純水に膨潤させた後、交流インピーダンス法を用い、膜を  $8 \text{ mm}$  の二枚の金電極に挟んで測定した。またメタノール透過性の測定にはサイドバイサイドセルを用い、膜を隔てた二つのセルにそれぞれ純水と  $5 \text{ M}$  メタノール水溶液を加え、各時間  $t$  における水相セル中のメタノール濃度を  $^1\text{H NMR}$  にて測定した。メタノール透過性  $P$  は、

$$C_B(t) = \frac{APC_A}{V_B L} (t - t_0) \quad \dots (2)$$

#### PES-*b*-PEO1



#### PES-*b*-PEO2

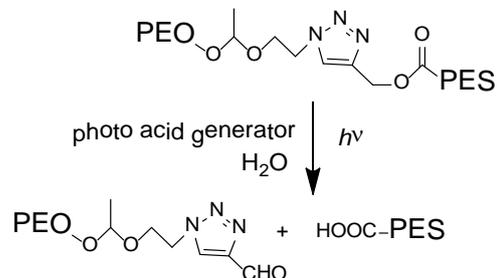


図 4. ブロック間結合にアントラセン二量体、及びアセタール結合を導入した PES-*b*-PEO とブロック間の光切断

より求めた。ここで  $A$  と  $L$  はそれぞれ膜の断面積と膜厚、 $t$  は時間、 $C_A$ 、 $C_B$  はそれぞれメタノール溶液セル中、純水セル中のメタノールのモル濃度、 $V_B$  は純水セル中における溶媒の体積である。

#### 4. 研究成果

(1) PES-*b*-PEO、PES/PEO ブレンドで、PES が結晶化、PEO が融解した状態における SAXS 測定により得られた長周期の PEO 分子量依存性を図 5 に示す。PES/PEO ブレンドでは PES 単体と比較して長周期に大きな変化はなかった。一方、PES-*b*-PEO では、PES、PES/PEO ブレンドと比較すると、長周期が大きくなった。また、PES-*b*-PEO では、PEO の分子量の増大に伴い長周期が広がる傾向となったが、PES/PEO ブレンドでは明確な PEO 分子量依存性を示さなかった。これらの理由として、PES-*b*-PEO では 2 成分間にブロック間結合が存在するので、低融点成分がラメラ間のみには排除され、分子量の増加に伴って長周期が広がるのに対し、PES/PEO ブレンドでは低融点成分がラメラ間のみでなく、フィブリル間にも排除されているためであると考えられる。

PES-*b*-PEO、PES/PEO ブレンド中での PEO の結晶化過程における Avrami プロットを図 6 に示す。この結果から PES 球晶中における PEO の結晶化の Avrami 指数  $n$  を求めたところ、PEO の分子量によらず  $n \sim 2.3$  となり、PES-*b*-PEO と PES/PEO ブレンドでは大きな違いはなかった。これは Avrami 指数が、マクロな結晶化様式により強い影響を受けており、実際に結晶化が起こっているミクロな空間的拘束の影響があまり反映されないことが原因と考えられる。また Avrami 解析より得られた結晶化速度定数  $k$  の PEO 分子量との関係を図 7 に示す。PES-*b*-PEO は PES/PEO ブレンドと比較して PEO の結晶化速度が遅

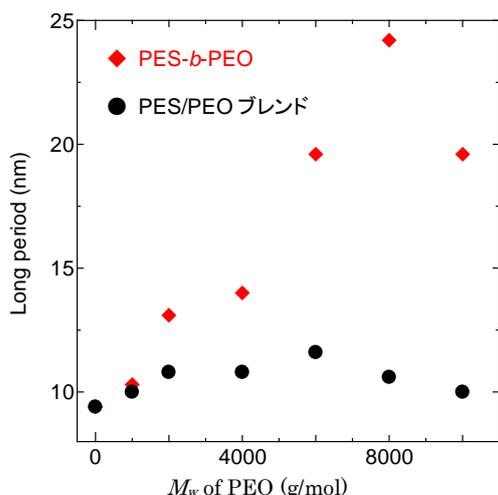


図 5. PES-*b*-PEO と PES/PEO ブレンドにおける長周期の PEO 分子量依存性

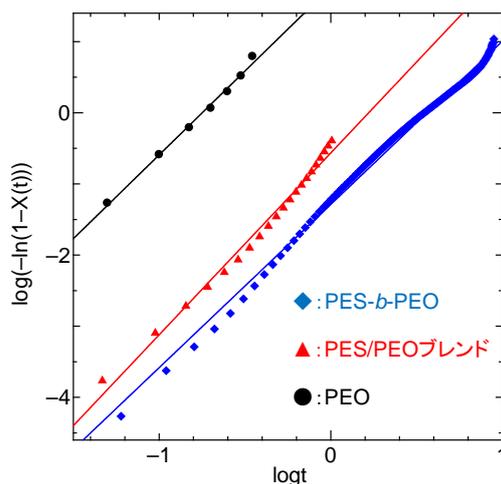


図 6. PEO 単体、PES-*b*-PEO、PES/PEO ブレンドの PEO の結晶化過程における Avrami プロット

くなった。これは PES-*b*-PEO では PEO は狭い PES のラメラ間のみには排除され結晶化するのに対し、PES/PEO ブレンドではラメラ間よりも広いフィブリル間においても結晶化が進行するためと考えられる。さらに PES-*b*-PEO では、PEO の分子量の増加に伴い PEO の結晶化速度が速くなった。これを長周期の PEO 分子量依存性を元に考察すると、PES-*b*-PEO では、PEO の分子量の増加に伴いラメラ間隔が広がり、PEO が分子運動しやすい状態となったためと考えられる。

(2) アントラセン二量体を介して PES と PEO が結合したブロックコポリマー (PES-*b*-PEO1) において、メルト状態から 60 °C に急冷すると、高融点成分である PES が結晶化した。PES の結晶化終了後、さらに温度を下げたところ、PES 球晶中で PEO が核生成し、球晶成長を示した。この時の PEO の球晶成長速度を、ブロック間結合の光切断前後にて比較したところ、光切断後の方が PEO の球晶成長が早くなった。ブロック間結合の光切断前では、PEO 末端は PES のラメラに固定されているため、分子運動性が抑制されている。しかし、ブロック間結合が切断された事で PEO の分子運動性が高くなり、球晶成長が速くなったと考えられる。また、ブロック間の切断後において、PES 球晶中の PEO の球晶成長速度はポリマーブレンドと比較してかなり遅かった。これは、PES が球晶成長する際、低融点成分である PEO の排除される場所が異なる事が原因として考えられる。研究成果 (1) にて示された通り、PEO-*b*-PES では PEO はラメラ間の狭い領域のみには排除されるが、ポリマーブレンドではラメラ間だけでなく、ラメラ間より広い領域であるフィブリル間にも排除される。このため、ブロック間結合切断後の PEO-*b*-PES では、PEO は狭いラメラ間において結晶化するため、空間的な拘束により PEO

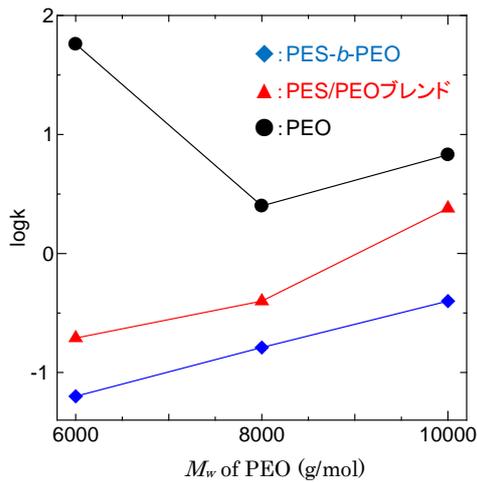


図 7. PES-*b*-PEO、PES/PEO ブレンド中における、PEO の結晶化速度定数  $k$  の PEO 分子量依存性

は分子運動性が低くなり、PEO 球晶の成長速度が遅くなったと考えられる。

続いて、ブロック間の切断前後における PEO の球晶成長速度の変化から、ブロック間の切断による分子輸送に関する活性化エネルギーの変化  $\Delta U$  を評価した。その結果、 $\Delta U = 130 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  となり、ブロック間切断後の高分子輸送に関する活性化エネルギーは減少した。このことから、ラメラ間における PEO の分子運動が固定端の影響により抑制されていることが示された。

しかし、アントラセン二量体は化学的に安定で単量化しにくく、本研究では吸光度スペクトルの測定から、PES-*b*-PEO1 のブロック間の光切断率は約 30 %であった。このため PEO の分子運動におけるブロック間結合の影響についての定量的な解析にはまだ疑問が残る。そこで、PES-*b*-PEO のブロック間結合に、アセタール結合を用いたブロックコポリマー (PES-*b*-PEO2) を合成した。PES-*b*-PEO2 の紫外光照射前後における GPC 測定の結果、光酸発生剤の存在下、紫外光にてブロック間を効率良く切断出来た。今後の研究では、アセタール基を有する PES-*b*-PEO2 を用いて実験を行い、ラメラ間における高分子の結晶化ダイナミクスについてより詳細に明らかにしていく予定である。

(3) 結晶性/プロトン伝導性ブロック共重合体である sSES の結晶化度は結晶化温度により制御した。得られた sSES 膜は、結晶化温度が低くなるほど水中における膨潤度が高くなった。これは、結晶化温度が低いほど sSES の結晶化度が低くなり、非晶成分が増加することで膨潤しやすくなったためと考えられる。sSES のプロトン伝導性、メタノール透過性の結晶化温度依存性を図 8 に示す。sSES 膜の結晶化温度が低くなるほど、プロトン伝導性、及びメタノール透過性は高くなった。

特に 60 °C において結晶化させた sSES 膜は、DMFC 用のプロトン交換膜として利用される Nafion よりもプロトン伝導性が高く、メタノール透過性は低い結果となった。この原因として、結晶化温度が低下することでラメラ厚が薄くなり、非晶部分の連結性が高くなることで、ラメラ空間において物質が拡散しやすくなったためと考えられる。これらの結果から結晶性ブロック共重合体では、結晶化条件を変化させることで膜内の物質拡散を制御出来ることが示された。

(4) 得られた研究成果の意義は次のとおりである。これまで相溶の結晶性/結晶性ブロック共重合体の報告例は無く、結晶化のダイナミクスについては明らかになっていなかったが、研究成果 (1) から、高融点成分が結晶化した後に、未結晶成分がラメラ間に閉じ込められ、低融点成分の結晶化は、ラメラ間で起こることが示唆された。また研究成果 (1)、(2) から、低融点成分の結晶化は、ラメラ間隔、及びブロック間結合の両方の影響を受けることが明らかとなった。高分子ブレンド系において、低融点成分が主にフィブリル間で結晶化することを考えると、ポリマーブレンドとブロック共重合体では、高分子の結晶化ダイナミクスが全く異なるとの結果が本研究から得られた。また、研究成果 (3) より、結晶性ブロック共重合体のラメラ構造は結晶化条件に依存し、これを元にラメラ間における物質の拡散を制御出来ることが示され、ブロック共重合体を利用した機能性材料を得る新たな指針を与えるものと考えられる。今後は本研究を更に発展させ、ラメラ間における分子ダイナミクスのより詳細な解析と、結晶性ブロック共重合体を利用した新規機能膜の構築と制御に着手する予定である。

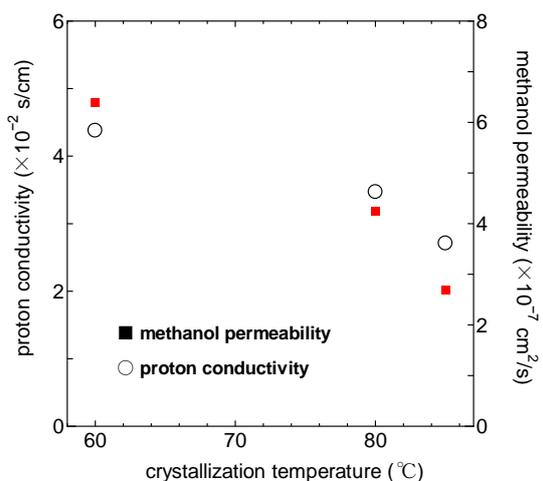


図 8. sSES 膜のプロトン伝導性とメタノール透過性の結晶化温度依存性

## 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 3 件)

1. T. Ikehara, T. Kataoka, “Relation between the helical twist and S-shaped cross section of the lamellar crystals of polyethylene”, *Sci. Rep.*, 査読有, Vol. 3, No. 1444, 1-4, 2013, DOI: 10.1038/srep01444.
2. T. Ikehara, T. Kataoka, “Spherulitic Growth in Block Copolymers and Blends of Miscible Crystalline Polymers”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 査読有, Vol. 50, 563-571, 2012, DOI: 10.1002/polb.23036.
3. T. Kataoka, T. Ohishi, T. Yokozawa, T. Ikehara, “Aggregation, Gelation Instability, and Morphologies of Diblock copolymers consisting of Poly(*p*-benzamide) and Poly(*m*-benzamide)”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, Vol. 48, 1732-1739, 2010, DOI: 10.1002/polb.22038.

[学会発表] (計 16 件)

1. Toshiyuki Kataoka, Hiroto Kudo, Takayuki Ikehara, “Complex formations and structures of noria and linear polyethers”, The 9<sup>th</sup> SPSJ International Polymer Conference, Dec. 13, 2012 (Kobe Convention Center, Kobe).
2. 大安恵太郎, 片岡利介, 横澤勉, 太田佳宏, 池原飛之, 「ダイレクトメタノール型燃料電池への適用に向けた結晶性/結晶性ブロックコポリマーの合成と構造」第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 21 日 (名古屋工業大学、名古屋).
3. 片岡利介, 工藤宏人, 池原飛之, 「鎖状ポリエーテルと noria が形成する錯体の構造と特性」第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19 日 (名古屋工業大学、名古屋).
4. 池原飛之, 片岡利介, 「ポリエチレンのバンド球晶における表面ラメラスタック」第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19 日 (名古屋工業大学、名古屋).
5. 門倉大, 片岡利介, 李勇進, 池原飛之, 「結晶性/結晶性ブロックコポリマーの結晶化速度とラメラ構造の解析」第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19 日 (名古屋工業大学、名古屋).
6. 片岡利介, 工藤宏人, 池原飛之, 「Noria/polytetrahydrofuran ブレンドの錯体形成と構造」第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 30 日 (パシフィコ横浜、横浜).
7. 門倉大, 片岡利介, 李勇進, 池原飛之, 「結晶性/結晶性ブロックコポリマーにおける結晶化の解析」第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 30 日 (パシフィコ横浜、横浜).
8. 池原飛之, 森山瑞希, 片岡利介, 「ポリマーブレンド系における球晶成長速度の結晶

化温度依存性の解析」第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 30 日 (パシフィコ横浜、横浜).

9. 片岡利介, 池原飛之, 「熱的に安定な部位を有する芳香族ポリアミドジブロック共重合体の合成とナノ構造」第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 29 日 (岡山大学、岡山).
10. 門倉大, 片岡利介, 池原飛之, 「結晶性/結晶性ブロックコポリマーのラメラ構造の解析」第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 29 日 (岡山大学、岡山).
11. 青柳頼明, 片岡利介, 池原飛之, 「ブロック間結合が切断可能なコポリマーの結晶化挙動」第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 29 日 (岡山大学、岡山).
12. 池原飛之, 片岡利介, 「ポリマーブレンドにおける球晶成長速度の温度依存性」第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 28 日 (岡山大学、岡山).
13. 片岡利介, 池原飛之, 「高分子と環状分子 noria が形成する錯体の構造解析」第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日 (大阪国際会議場、大阪).
14. 片岡利介, 池原飛之, 「noria/polytetrahydrofuran の錯体構造と結晶化」第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日 (北海道大学、札幌).
15. 池原飛之, 片岡利介, 「融点差の大きい結晶性/結晶性ポリマーブレンドの結晶化と低融点成分の影響」第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日 (北海道大学、札幌).
16. 片岡利介, 池原飛之, 「Noria と鎖状高分子の錯体形成」第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 28 日 (パシフィコ横浜、横浜).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池原 飛之 (IKEHARA TAKAYUKI)  
神奈川大学・工学部・教授  
研究者番号：90242015

### (2) 研究分担者

片岡 利介 (KATAOKA TOSAHYUKI)  
神奈川大学・工学部・特別助教  
研究者番号：20514425

### (3) 連携研究者

無し