

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685052

研究課題名(和文)新規ナノ相分離機構によるネットワーク状高分子ナノファイバーの創成

研究課題名(英文)Preparation of Polymer Nanofiber Networks through Newly Developed Nanoscale Phase Separation Mechanism

研究代表者

佐光 貞樹 (Samitsu, Sadaki)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・研究員

研究者番号：80432350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,000,000円、(間接経費) 5,100,000円

研究成果の概要(和文)：高分子メソ多孔体は分離機能材料の有効な候補である。汎用の工業原材料から、経済的に適用可能な耐久性のある分離機能材料を作り出すことは、未だ挑戦的な研究課題である。本研究では、高分子溶液の凍結現象を研究し新しいナノ結晶化相分離法を開発した。さらにこの新手法を利用して、汎用高分子からネットワーク状ナノファイバー材料を作製することも成功した。この高分子多孔体は、ナノ細孔と著しく大きな比表面積を有し、ガスの高速吸脱着や選択的な蒸気の凝縮性能を有する。さらに、エンジニアリングプラスチックから作製したメソ多孔体は、水中に溶解したオイル分子に対して著しく大きな「吸着量の温度依存性」を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Various mesoporous polymeric materials have been developed and they are considered as potential candidates for advanced separation materials. It is still challenging, however, to develop economically viable and durable separation materials from low-cost, mass-produced materials. Here we investigated the fabrication of a nanofibrous network structure from common polymers, based on a microphase separation technique from frozen polymer solutions. The resulting polymer nanofiber networks exhibit large free surface areas as well as mesopores. These mesoporous polymer materials are able to rapidly adsorb and desorb a large amount of carbon dioxide and are also capable of condensing organic vapors. Furthermore, the nanofibers made of engineering plastics exhibit surprisingly high, temperature-dependent adsorption of organic solvents from aqueous solution.

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：高分子構造・物性 相分離 結晶化 メソ多孔体 ナノファイバー 水処理 分離機能材料 ガス吸着

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの微小細孔を有する高分子ナノ多孔体は、選択的な物質の透過、吸着などの優れた分離機能特性を有し、水処理膜やフィルター、吸着材として用いられる。ナノ多孔体の作製技術は、過去数10年間にわたり、高分子材料の主要な研究テーマになっており、様々な手法が国内外の誌上に報告されてきた。粒子や中空構造体といったバルク形態では、マトリックス樹脂に高濃度に添加したナノ粒子を薬品で溶出して細孔を得る「ナノ多孔剤の抽出法」や、架橋性モノマーを高濃度に含む系でのゲル化や相分離を利用する「高密度架橋重合法」、二酸化炭素による「ナノ発泡法」などがある。

多孔性シートや膜の作製手法では、基板上に塗布した高分子溶液の相分離を利用した「非対称相転換法」が最も有名であるが、他にも高エネルギービームの照射でまっすぐな貫通孔を得る「電子線エッチング法」や結晶性高分子のフィルムを延伸することで、非晶質領域を引き伸ばして異方的な細孔を形成する「延伸法」がある。これらの多孔化法は、素材、形態、用途に応じて使い分けられ、特徴を生かした製品に活用されている。最近では、ブロックコポリマーや界面活性剤のナノ相分離構造をテンプレートとする多孔化技術が大学の研究者を中心に精力的に研究されている。

2. 研究の目的

相分離による多孔体形成技術の歴史は長く、リチウムイオン電池のセパレーター、海水淡水化用のプレフィルター、人工透析用の中空糸膜といった幅広い用途で大きな成功を収めており、現在も高分子材料の高付加価値化のためのキーテクノロジーとなっている。この産業上の大きな有益性から、汎用高分子の相分離技術の向上は主に企業を主体として行なわれ、ナノスケールでの細孔径制御が実現している。しかしながら、2ナノメートルから数10ナノメートルの細孔の形成には、幾つかの技術課題が残っており、例えば、大きな比表面積を有する多孔体の形成には限界があった。本研究では、工業的に利用されてきた相分離法を再考し、高分子溶液の急速冷却をコアとする新たな多孔体形成技術（ナノ結晶化相分離法）を開発することを目的とした。この手法により、直径10ナノメートルの微細な細孔を多数有するネットワーク状高分子ナノファイバーを製造することができる。

3. 研究の方法

本研究では、高分子濃厚溶液を急冷して得られるガラス状態に着目する。ここでは溶媒が大きな結晶に成長する前（過冷却状態）に

固化するため、高分子の移動距離が数ナノメートルとなり、高分子と固化した溶媒分子とのナノスケールの相分離構造が形成される。このとき、高分子の相は、幅数10ナノメートルの極細ナノファイバーからなるネットワーク構造を形成することが期待できる。ここで得られる高分子ナノ材料を、構造的特徴からネットワーク状高分子ナノファイバーと呼ぶ。低温でガラス状態を維持したまま溶媒交換を実施し、さらに真空乾燥で溶媒を完全に除去することで、高分子のナノファイバー構造を固定化する良溶媒と貧溶媒の組み合わせ、高分子濃度、分子量などの系統的实验を実施し、相分離機構を詳細に検証した。さまざまな汎用高分子に対しても拡張を行ない、ナノファイバー作製手法を確立した。ネットワーク状高分子ナノファイバーの極細直径と高表面積を活用して、高分子の表面近傍に限定され利用できなかった表面吸収をバルク材料物性として活用することで、無機多孔質材料とは異なる新しいガス分離材料のコンセプトを提案し、高分子材料の独自性を生かした応用展開を検討した。ナノ相分離構造の確認には走査型電子顕微鏡による断面観察を行なう。高分子メソ多孔体の比表面積・細孔分布評価は窒素ガス吸着法で行なった。

4. 研究成果

初年度は、提案したナノ結晶化相分離機構の实验的検証とネットワーク状高分子ナノファイバーの作製検討を行なった。検証実験にはモデル高分子としてポリスチレンを用いた。本アイデアの独創性は、ガラス化と冷結晶化に着目した高分子溶液の相分離現象である。そこで、高精度示差走査熱量計を用いて高分子溶液の凍結・融解過程を詳細に調べた。精力的な条件探索の結果、ガラス化（冷結晶化）する高分子濃度と溶媒種類を見出すことに成功し、提案した相分離機構の基本要件が検証できた。続いて、上記の濃度・溶媒条件を用いてネットワーク状高分子ナノファイバーの作製に取り組み、走査型電子顕微鏡による構造の直接観察と窒素ガス吸着法による比表面積・細孔分布評価を行なった。具体的な作製手順を次に示す。ポリスチレンの濃厚溶液を液体窒素で急冷することで、高分子溶液全体が凍結したガラス状態を得る。低温のまま大量の貧溶媒を導入し、低温フリーザー中で保持する過程で、溶媒分子の冷結晶化によるナノ結晶相分離を誘起する。引き続き、貧溶媒で溶媒置換することによりナノ相分離構造を固定化する。得られた試料の断面観察により、緻密で連続的につながった高分子ナノファイバーのネットワーク構造を見いだした。さらに、ナノファイバーの直径を画像解析により定量的に評価した。窒素ガ

ス吸着法では、 $264 \text{ m}^2/\text{g}$ の大きな比表面積が得られ、半径 $5\text{--}25 \text{ nm}$ のメソ細孔に相当する細孔を多数有していることがわかった。電子顕微鏡観察で得られたナノファイバーの直径分布からみかけの比表面積を見積もると、バルク測定法である窒素ガス吸着法で得られた比表面積とほぼ一致し、ナノファイバー構造がバルク試料全体に分布していることが確認できた。さらに、溶媒の組み合わせ・濃度・凍結保持温度などの作製条件を探索し、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリエーテルイミドなど多種類の汎用高分子からもネットワーク状高分子ナノファイバーの作製に成功した。上記のように、研究計画で提案した相分離メカニズムの一般性を確認することができた。

次年度では、ネットワーク高分子ナノファイバーが大きな自由表面層を持つメソ多孔体である点に着目し、これまで難しかったバルク材料評価手法による高分子表面の材料物性評価を次の①-④の4項目に関して試みた。①温度変調型示差走査熱量計によるガラス転移点の測定を行なった。この多孔体では、バルクのガラス転移点とそこから 20°C 程度低い温度で2段階のガラス転移挙動を発見した。ガラス転移点での比熱の変化を検討した結果、低い温度領域のガラス転移は高分子表面層に由来するもので、表面層の厚みは $1\text{--}2 \text{ nm}$ 程度と見積もられた。②固体 NMR 分光法による緩和時間測定を用いて高分子鎖の運動性を評価した。同一条件下で測定した多孔体の炭素原子の緩和時間はバルク試料の値より大きく、多孔体試料で分子運動性が高くなっていることがわかった。一方、水素原子の緩和時間測定では、明瞭なスピン拡散の影響が見られ、その拡散距離と緩和時間の傾向からも、多孔体には分子運動性が高い領域が不均一に存在し、その空間スケールは熱測定で見積もられた表面厚みと同程度であることが示された。③高圧 CO_2 吸着特性では、バルク試料の $3\text{--}7$ 倍のヘンリー定数が得られた。吸脱着ダイナミクス評価では、 10 気圧での CO_2 吸収量は、飽和吸収量の 90% までが1分以内に到達し、また減圧することで1分以内に完全に脱離できた。多孔体が連続細孔を持つことにより、ガス分子が材料全体に素早く拡散し、ナノファイバー表面領域にある運動性の高い高分子鎖が、ゴム状高分子のような高速で大容量のガス吸着特性を示すことを明らかにした。④蒸気吸着特性では、高蒸気圧領域で毛管凝縮による容量の大きな選択的吸着が見られた。低温での凝縮により大量のガスを液体として取り込んだ後、僅かに温度を上げることで蒸気として放出できるの

で、蒸気圧が小さな凝縮性ガスに対して、温度変化による効率的な分離システムが設計できる可能性を見出した。

最終年度は、ネットワーク状高分子ナノファイバーの応用研究の一例として、大規模製造に適した作製法の改良を進めるとともに、高性能なオイル吸着材としての性能評価を行なった。作製法の改良では、製造設備の大型化に対応するための攪拌装置および粉碎・成形装置を導入し、操作法の標準化を実施した。また、原材料の再検討を行ない、ポリスチレンやポリスルホンなど工業的に大量に販売されている汎用高分子を入手した。製造過程で使用する溶媒も、一般に工業利用されているものへと変更し、作製条件の最適化を実施した。加工プロセスで使用する溶媒の再利用にも取り組んだ。多方面からの検討・改良の結果、大容量製造に適した製造プロセスを再現性良く確立することができた。また、紡糸法や塗布法といった既存の高分子加工技術との組み合わせにより、ファイバーやシート、ペレットなどの様々な形状の高分子メソ多孔体を製造できることを実証した。オイル成分が混入した高濃度汚染水（石油随伴水）は資源エネルギー・環境保全に関連した注目トピックの一つである。そこで、水中に溶解したオイル分子に対する分離性能評価を行なった。並行して、市販の活性炭、合成高分子吸着剤、高分子粉体に対しても吸着等温線を測定し、ネットワーク状高分子ナノファイバーとの性能比較を行なった。耐熱温度の高いエンジニアリングプラスチックから作製した高分子メソ多孔体では、水中の *m*-クレゾール（随伴水に含まれる主要な有機分子の一つ）の吸着実験で、市販の活性炭や高分子吸着材と比較して、著しく大きな「吸着量の温度依存性」が確認された。この結果は、高濃度領域における吸脱着サイクルでの分離性能において、優位性を得る可能性を示唆する。すなわち、開発されたオイル吸着材は、吸着容量の大きな温度依存性を有するため、穏和な運転条件での油/水分離プロセスの設計を可能にし、経済的に応用可能な随伴水処理システムを構築するためのコア技術として有望である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計8件）

- ① S. Samitsu, R. Zhang, X. Peng, M. R. Krishnam, Y. Fujii, I. Ichinose, "Flash Freezing Route to Mesoporous Polymer Nanofiber Networks", *Nat. Commun.*, 4:2653, 1-7 (2013). 査読有, DOI:10.1038/ncomms3653

- ② S. Karan, Q. Wang, S. Samitsu, Y. Fujii, I. Ichinose, "Ultrathin Free-standing Membranes from Metalhydroxide Nanostrands", *J. Membr. Sci.*, 448, 270 - 291 (2013). 査読有, DOI:10.1016/j.memsci.2013.07.068
- ③ S. Motozuka, M. Tagaya, H. Nishiyama, M. Nishikawa, T. Ikoma, T. Yoshioka, S. Samitsu, J. Tanaka, "Effective Functionalization of Disordered Oxide Lattices on Iron Particle Surfaces Using Mechanochemical Reactions", *J. Phys. Chem. C*, 117, 9908-9919 (2013). 査読有, DOI:10.1021/jp401655m
- ④ S. Karan, S. Samitsu, X. Peng, K. Kurashima, I. Ichinose, "Ultrafast Viscous Permeation of Organic Solvents through Diamond-Like Carbon Nanosheets" *Science*, 335, 444 - 447 (2012). 査読有, DOI:10.1126/science.1212101
- ⑤ 下村武史, 佐光貞樹, 伊藤耕三, "PEDOT ナノファイバー" PEDOT の材料物性とデバイス応用 (2012) 370-374. 査読無
- ⑥ Q. Wang, S. Samitsu, I. Ichinose, "Ultrafiltration Membranes Composed of Highly Cross-Linked Cationic Polymer Gel: the Network Structure and Superior Separation Performance" *Advanced Materials*, 23 2004 - 2008 (2011). 査読有, DOI:10.1002/adma.201100475
- ⑦ Q. Zhang, S. Ghosh, S. Samitsu, X. Peng, I. Ichinose, "Ultrathin freestanding nanoporous membranes prepared from polystyrene nanoparticles" *J. Mater. Chem.*, 21 1684-1688 (2011). 査読有, DOI:10.1039/c0jm03334k
- ⑧ 下村武史, 佐光貞樹, "ファイバー構造から広がる導電性高分子のナノエレクトロニクス" *高分子* 60[7] (2011) 461-462. 査読無
- [学会発表] (計 13 件)
- ① S. Samitsu, I. Ichinose, "Fabrication of Mesoporous Polymer Materials through Solvent Nano-crystallization", The 15th International Conference on Biomedical Engineering (招待講演), 2013/12/04~2013/12/07, Singapore
- ② 佐光貞樹, Krishnan Mohan Raj, 藤井義久, 一ノ瀬泉 『高分子多孔体におけるメソ・マクロ細孔制御法』, 第 28 回茨城地区「若手の会」交流会, 2013/10/07~2013/10/08, つくばみらい市
- ③ 佐光貞樹, Krishnan Mohan Raj, 一ノ瀬泉, 『マクロ細孔を導入した高分子メソ多孔体』, 第 62 回高分子討論会, 2013/09/11~2013/09/13, 金沢大学
- ④ Sadaki Samitsu, "Mesoporous Nanofiber Networks Created from Nano-crystallization of Polymer Solution", Fourth International Symposium for Young Organic Chemists, 2013/03/07 ~ 2013/03/08, National Institute for Materials Science
- ⑤ 佐光貞樹・Krishnan Mohan Raj・一ノ瀬泉 『ネットワーク状高分子ナノファイバーの表面特性評価』, 第 60 回高分子学会年次大会, 2012/05/25~2012/05/27, 大阪国際会議場
- ⑥ 佐光貞樹・Krishnan Mohan Raj・一ノ瀬泉 『高分子溶液のナノ結晶化によるネットワーク状ナノファイバー多孔体の創製』, 第 61 回高分子討論会, 2012/09/19~2012/09/21, 名古屋工業大学
- ⑦ 佐光貞樹 『高分子溶液中でのナノ結晶化とメソ多孔体の創製・機能化』, 2012 高分子・ハイブリッド材料研究センター若手フォーラム, 2012/12/21, 東北大学多元物質科学研究所 高分子・ハイブリッド材料研究センター
- ⑧ 佐光貞樹 『高分子溶液の固液相分離とガラス化』, つくばソフトマター研究会 2013, 2013/03/11, 筑波大学
- ⑨ 佐光貞樹 『高分子溶液のナノ結晶化相分離法によるメソ多孔体の創製』, 第 27 回茨城地区「若手の会」交流会, 2012/11/29~2012/11/30, つくばセミナーハウス
- ⑩ Krishnan Mohan Raj・佐光貞樹・一ノ瀬泉 『水溶液系におけるネットワーク状高分子ナノファイバーの分離機能』, 第 60 回高分子学会年次大会, 2012/05/25~2012/05/27, 大阪国際会議場
- ⑪ 佐光貞樹, Rui Zhang, Xinsheng Peng, 一ノ瀬泉 『ネットワーク状高分子ナノファイバーの創製と表面機能』, 第 60

回高分子学会年次大会, 2011/05/25-27,
大阪国際会議場

- ⑫ 佐光貞樹, 一ノ瀬泉 『ネットワーク状
高分子ナノファイバーのガス分離応用』,
第 72 回応用物理学会学術講演会,
2011/9/1, 山形大学
- ⑬ 佐光貞樹, 一ノ瀬泉 『溶媒分子が駆動
する高分子ナノ相分離構造』, 第 60 回
高分子討論会, 2011/09/28-30, 岡山大
学

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

- ① NETWORK-FORM POLYMERIC NANOFIBERS,
PROCESS FOR PRODUCING SAME, GAS
ABSORBENT, AND GAS SEPARATION
MATERIAL, 発明者: I. Ichinose, X.
Peng, S. Samitsu, R. Zhang, 権利者:
National Institute For Materials
Science, 特許, No. EP2548840A1 (2013),
国外
- ② SOLUTION OF NANOPARTICULATE FIBERS,
PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND FILTER
CONSTITUTED OF NANOPARTICULATE FIBERS,
発明者: I. Ichinose, S. Samitsu, Q.
Wang, 権利者: National Institute For
Materials Science, 特許,
No. W02012173031A1 (2012), 国外
- ③ NETWORK-FORM POLYMERIC NANOFIBERS,
PROCESS FOR PRODUCING SAME, GAS
ABSORBENT, AND GAS SEPARATION
MATERIAL, 発明者: I. Ichinose, X.
Peng, S. Samitsu, R. Zhang, 権利者:
National Institute For Materials
Science, 特許, No. W02011114826A1
(2011), 国外

[その他]

ホームページ

<http://www.nims.go.jp/mfo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐光 貞樹 (SAMITSU Sadaki)

(独) 物質・材料研究機構 高分子材料ユ
ニット 研究員

研究者番号: 8 0 4 3 2 3 5 0