

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410228

研究課題名(和文) 結晶性ブロック共重合体が形成する共連結ナノ構造を利用した機能空間の構築

研究課題名(英文) Functionalization of nano-scale co-continuous structures formed in 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高分子を結晶化すると自発的に形成される結晶と非晶の共連結構造を利用して、結晶性ブロック共重合体の非晶域をスルホン化、または分解することにより新規なプロトン交換膜、多孔質材料を創出した。プロトン交換膜のプロトン伝導度とメタノール透過性は膜の作製条件に大きな影響を受け、非晶性高分子を僅かにブレンドし、高い温度で結晶化させた膜ほど高いプロトンの選択的透過性を示した。またポリアミド/ポリエステルブロックコポリマーにおいて、ポリアミドを結晶化後にポリエステルを分解することで得られる多孔質材料の気体吸着特性はポリアミドの種類に依存することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Novel proton exchange membranes and nanoporous materials were developed utilizing the co-continuous structures spontaneously formed in the crystallization process of crystalline polymers. (i) The proton exchange membranes having high proton conductivity and impeded methanol permeability were obtained by crystallizing the crystalline component at a high temperature and by sulfonating the amorphous component containing a small amount of an amorphous additive. (ii) The nanoporous structures were formed by crystallizing polyamides in polyamide-polyester block copolymers followed by degrading the polyester. The copolymers after the removal of the polyesters showed gas adsorption capability, which depended on the chemical structures of polyamides.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子 結晶化 ラメラ構造 ブロックコポリマー 球晶 プロトン伝導 プロトン交換膜 多孔質材料

1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまで、相溶性のポリマーブレンド、ブロックコポリマーの結晶化ダイナミクスについて研究し、異種成分の球晶同士が接触後も、お互いの球晶内を成長する現象（相互侵入球晶）について報告してきた。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、複数の結晶性高分子からなる相溶系で頻繁に生じる現象であり、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。

相互侵入球晶の研究を通じて、球晶構造には結晶部と非晶部の共連結性（図1）があるという発想を得た。その根拠として、球晶は結晶が中心から枝分かれしながら成長して形成されるものであるため、球晶内の結晶は全て連結していることが挙げられる。また相互侵入球晶では他の成分が球晶内の非晶域で、一方の端から他端まで連続して結晶化する。これは非晶空間も連結していることを示している。これまでに高分子の結晶構造に共連結性があるという指摘はない。

結晶性高分子から形成される共連結構造は、結晶化させるだけで簡単に実現でき、組成や結晶化条件により構造を制御できることが特徴である。また結晶部は機械的に強固であることから、仮に非晶域を機能化することができれば、安定なフレームワーク中でその機能を発現する新規な材料の創出が可能ではないかと考えた。

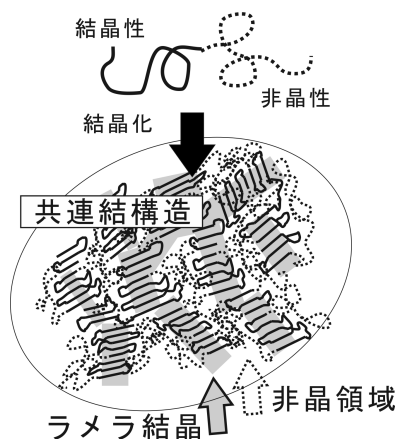


図1. 結晶性ブロックコポリマーの結晶化と共連結構造

2. 研究の目的

本研究では、高分子を結晶化させることで共連結構造を形成させ、その後非晶域を改質することで新たなプロトン交換膜、多孔質材料を創出する。

(1) ダイレクトメタノール型燃料電池（DMFC）に用いられるプロトン交換膜には、メタノール透過を抑制しつつ、プロトンを輸

送することが要求される。これを非晶域がスルホン化された共連結構造により実現する。この構造体中では、結晶部が膜の膨潤を抑えることでメタノール透過を防ぎ、その上で非晶域がプロトンチャンネルとして機能することが期待できる。結晶化条件、添加物、膜の作製条件がプロトン伝導性やメタノール透過性に与える影響を明らかにする。

(2) 結晶化により形成されるラメラ積層構造では、結晶/非晶界面の比表面積は大きいと考えられる。そこでブロック共重合体を結晶化させた後にラメラ間を分解除去することで共連結多孔質構造が得られれば、様々な物質を吸着させる場として活用できると考えられる（図2）。結晶性のポリアミドと加水分解性のポリエステルからなる結晶性ブロックコポリマーを合成し、ポリアミドのラメラ結晶間にあるポリエステルを分解することでナノポラス材料を得る。高分子の種類や作製条件が多孔質構造や気体吸着特性に与える影響を評価する。

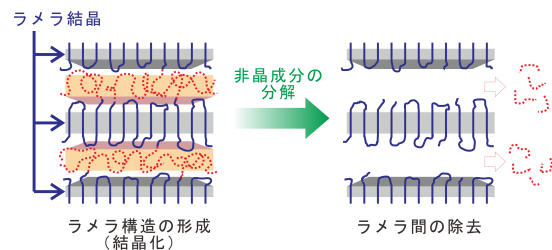


図2. ブロックコポリマーの結晶化により形成されるラメラ積層構造と非晶域の除去による多孔質構造

3. 研究の方法

(1) 結晶性高分子として syndiotactic polystyrene (sPS) ($M_w = 300$ k) を使用した。また添加剤として非晶性の atactic polystyrene ($M_w = 280$ k) を使用し、キシレンによる溶媒キャスト法で sPS と混合した。約 300 に加熱したホットプレートで sPS、及び sPS/aPS ブレンドをホットプレスすることで膜厚約 150 μm の薄膜を得た。膜を融解後、230 に設定したホットプレート上に静置することで等温結晶化させた。またこれとは別に、融解後に氷浴で急冷し、その後 130、150 に設定したホットプレート上で冷結晶化させた膜も作製した。結晶化させた薄膜を 1,2-ジクロロエタン (DCE) 中で 1 日膨潤させた後、0.15 M クロロ硫酸/DCE 溶液（膜中のフェニル基/クロロ硫酸 = 1/2）において、0 で 48 時間スルホン化した。膜を純水に浸すことで反応を停止し、これを 40 の 1 M NaOH 水溶液、続いて塩酸にそれぞれ 2 時間ずつ浸した後、脱イオン水で洗浄することでプロトン交換膜を得た。

sPS の球晶構造は、ホットステージを設置した偏光顕微鏡により観察した。膜の結晶構造は X 線回折 (XRD) により調べた。膜断面の構造とスルホ基に由来する S 原子の分布を、

エネルギー分散型 X 線分光器を設置した走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。スルホン化率は KOH/エタノール (EtOH) 溶液による中和滴定で算出した。膜の面内方向 (in-plane), 厚さ方向 (through-plane) にの proton 伝導度は交流インピーダンス法で測定した。メタノールの透過実験には, 膜を隔てた二つのセルにそれぞれ純水と 5 M メタノール水溶液を加え, 時間 t に対する水相セル中のメタノール濃度の変化をガスクロマトグラフィーにより求め, メタノール濃度時間の関係からメタノール透過率 P を算出した。

(2) ポリアミドとして polyamide-6 (PA6) と polyamide-12T (PA12T) を, ポリエステルである poly(ϵ -caprolactone) (PCL) と共重合してコポリマーを合成した (図 3)。PA6-*b*-PCL は, 次亜リン酸を触媒として ϵ -caprolactam をアルゴン雰囲気下, 250 °C で 24 時間重合後, ϵ -caprolactone を加えて更に 4 時間重合することにより得た。PA12T-*b*-PCL は, まず等モル量の telephthalic acid と 1,12-diaminododecane を 90 % の蒸留水に溶解させた後, 3 °C で静置して塩を再結晶化させ, これをろ取乾燥後, 窒素雰囲気下, 260 °C で 1 時間固相重合, 更に 320 °C で 30 分間メルト重合した。そこに PCL ($M_w = 10$ k) を加え, 320 °C で 30 分間反応させることにより得た。

それぞれのコポリマーを融解させた後に, 温度を設定したホットプレート上でポリアミドを等温結晶化させた。その後, 4 M NaOH 水溶液, または 4 M KOH/EtOH 溶液中で PCL の加水分解を行った。

コポリマーの分解前後の化学構造は核磁気共鳴法によりキャラクタリゼーションした。球晶構造は偏光顕微鏡により観察した。試料表面はカーボン蒸着後, SEM により観察した。小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によりラメラの周期間隔を評価した。また窒素の吸脱着試験は 77 K で行った。得られた吸着等温線から BJH 法 (引用文献) により細孔径分布を求めた。

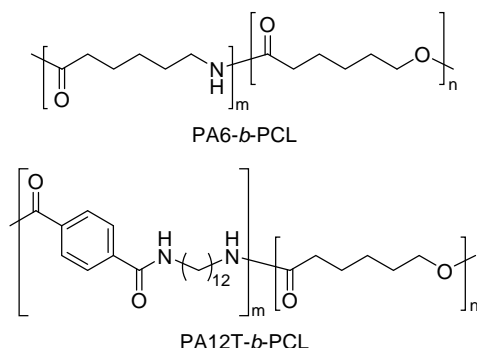


図 3. ポリアミド/ポリエステルブロックコポリマー

4. 研究成果

(1) 図 4 に結晶化後の sPS 膜の XRD プロファイルを示す。150 °C で冷結晶化させた sPS は, 230 °C で結晶化させた sPS と比較して回折ピークがブロードであり, 結晶化温度 (T_c) が低いほど結晶の周期性が低いことを示している。結晶化させた sPS 膜をスルホン化した結果, T_c が低くなるほど膜のスルホン化率は高くなった。スルホン化後の sPS 膜の断面と S 原子分布を図 5 に示す。 $T_c = 230$ °C で結晶化させた sPS では, 膜表面のみに S 原子の分布が確認されたが, $T_c = 150$ °C で冷結晶化させた sPS では, 内部まで S 原子が分布していた。低温で結晶化させると結晶の周期性が低く, 非晶成分が増加, ラメラが薄くなったため, 膜内部までスルホン化されたと考えられる。このとき結晶格子にクロロ硫酸が入りにくいため, 非晶域が優先的にスルホン化されたと考えられる。スルホン化 sPS 膜の proton 伝導度とメタノール透過率を表 1 に示す。 $T_c = 230$ °C の sPS 膜は, リファレンスの Nafion よりも低い proton 伝導度を示した。 $T_c = 150$ °C の sPS 膜では, Nafion よりも高い proton 伝導度を示したが, メタノール透過率も同時に高くなった。

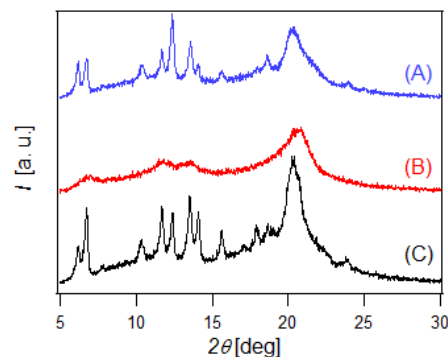


図 4. sPS (A, B), sPS/aPS = 90/10 ブレンド (C) の XRD プロファイル, $T_c = 230$ °C (A, C), $T_c = 150$ °C (B)

表 1. スルホン化 sPS, sPS/aPS ブレンド膜の proton 伝導度, メタノール透過率 P , 選択的透過性 I/P

sPS/aPS [wt/wt]	T_c [°C]	σ [S/cm]	P [cm ² /s]	I/P [Ss/cm ³]
100/0	230	0.023	-	-
100/0	150	0.12	3.9×10^{-6}	3.1×10^4
100/0	130	0.053	2.7×10^{-6}	1.9×10^4
95/5	230	0.034	1.1×10^{-7}	3.1×10^5
90/10	230	0.060	3.5×10^{-7}	1.7×10^5
80/20	230	0.12	-	-
Nafion117		0.041	1.1×10^{-6}	3.7×10^4

結晶化温度の制御だけで高い proton 伝導度を維持しつつ, メタノール透過を抑制するのは困難であったことから, 結晶性の sPS に非晶性の aPS をブレンドし, sPS/aPS の組成で proton 伝導度とメタノール透過率の

制御を試みた。sPS/aPS = 90/10 ブレンドを $T_c = 230$ で結晶化させた膜では、XRD 測定において鋭い回折ピークが観測されたが [図 4(C)], スルホン化後の SEM 像からは膜内部まで S 原子の分布が見られた [図 5 (C)]。sPS/aPS = 90/10 ブレンドでは、Nafion よりも高いプロトン伝導度と低いメタノール透過率を示し、プロトンの選択的透過性が向上した (表 1)。これは非晶成分を sPS に混合することで、膜の膨潤を抑制する周期性の高い結晶を維持したままプロトン伝導が可能な非晶領域が広がったためと考えられる。

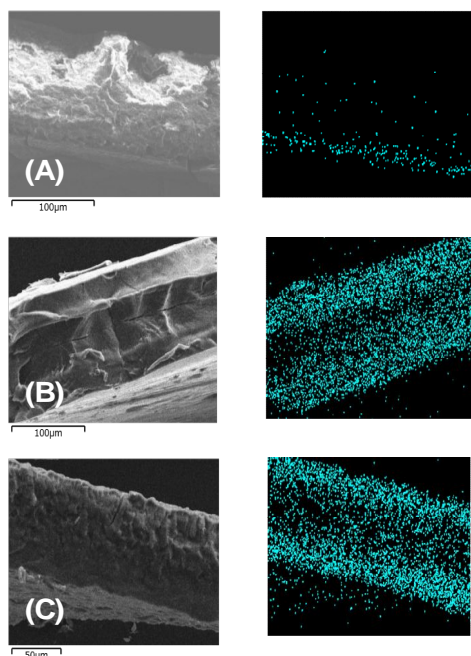


図 5. スルホン化後の sPS (A, B), sPS/aPS ブレンド (C) の膜断面の SEM 像 (左) と S 原子分布 (右), $T_c = 230$ (A, C), $T_c = 150$ (B)

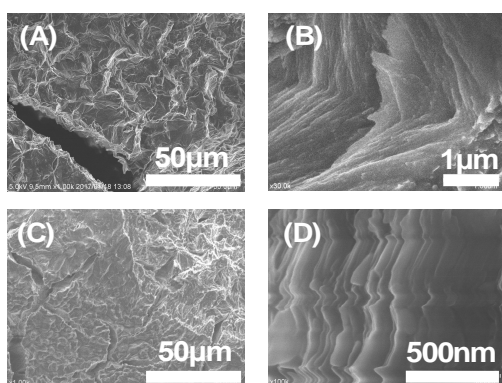


図 6. PCL 分解後のポリアミド/ポリエステルコポリマーの SEM 像, PA6-*b*-PCL (PA6/PCL = 7/3), $T_c = 150$ (A, B), PA12T-*b*-PCL, $T_c = 200$ (C, D)

(2) 合成により得られた PA6-*b*-PCL の重量比は, PA6/PCL = 7/3, 9/1 であり, PA12T-*b*-PCL の組成は, PA12T/PCL = 5/5 であった。

PA6-*b*-PCL では NaOH 水溶液で PCL が分解されたが, PA12T-*b*-PCL では NaOH 水溶液では PCL が分解されず, KOH/EtOH 溶液中で分解された。図 6 に PCL 分解後のコポリマーの SEM 像を示す。ポリアミド球晶に由来する粗い構造を示し, 更に拡大するとラメラが重なった構造も確認された。

表 2. ポリアミド/ポリエステルコポリマーの結晶化温度と PCL 分解前後の周期間隔 [nm]

T_c []	分解前	分解後 NaOH/水	分解後 KOH/EtOH
PA6- <i>b</i> -PCL*			
190	11.2	7.6	7.8
150	10.9	7.2	8.4
PA6- <i>b</i> -PCL**			
200	9.0	8.1	-
170	8.9	7.5	-
PA12T- <i>b</i> -PCL			
240	13.9	-	-
200	14.4	-	-

*PA6/PCL = 7/3, **PA6/PCL = 9/1

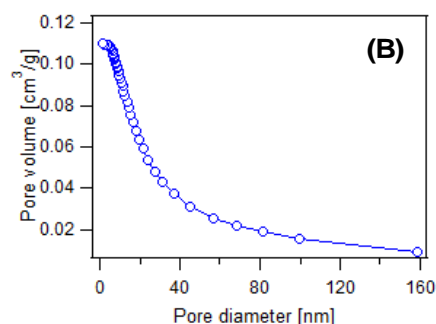
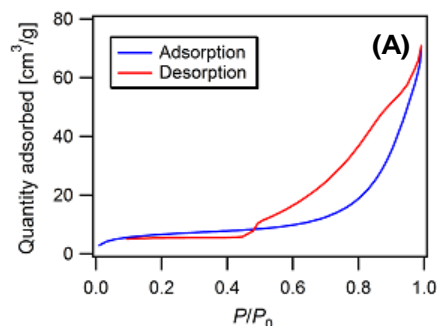


図 7. PCL 分解後の PA12T-*b*-PCL の窒素吸脱着等温線 (A), 吸着等温線から BJH 法により求めた細孔径分布 (B)

SAXS 測定から得られた周期間隔を表 2 に示す。分解前はどちらのコポリマーでも約 10 nm の周期間隔を示すプロファイルが得られ, これはラメラ積層構造に由来すると考えられる。PA6-*b*-PCL では, PCL の組成が大きいほど周期間隔が広がった。PCL 分解後の PA6-*b*-PCL は, 分解前よりも周期間隔が短くなった。この理由として PCL の除去により試

料が収縮し、ラメラ間が狭くなったことが挙げられる。また PA12T-*b*-PCL では、PCL 分解後に周期構造は確認されず、積層構造が乱れている可能性がある。

コポリマーの分解前後における窒素吸脱着試験を行った結果、PCL 分解前、及び PA6-*b*-PCL の PCL 分解後はほとんど窒素吸着を示さなかった。一方で PCL 分解後の PAPA12T-*b*-PCL では窒素の吸着が見られたことから(図 7A)、ポーラス構造が形成されていると考えられる。等温吸着線から BJH 式により細孔分布を求めたところ、主に 20 nm 以下の径を有する細孔が存在していた(図 7B)。PA12T は吸湿性が低く、ガラス転移温度も約 100 と高いために、PCL 除去後もラメラ間の収縮が抑制され、この隙間に窒素が吸着されたと考えられる。

<引用文献>

E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 73, 373-380, 1951.

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 4 件)

T. Ikehara, T. Kataoka, "Diverse Morphological formations and lamellar dimensions of poly(-caprolactone) crystals in the monolayers grafted onto solid substrates", *Polymer*, 査読有, Vol. 112, 53-60, 2017, DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.071.

T. Kataoka, T. Ikehara, "Crystalline layered morphology in the phase-separated blend of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate)", *Polymer Journal*, 査読有, Vol. 47, 645-648, 2015, DOI: 10.1038/pj.2015.46.

T. Ikehara, T. Kataoka, "Analysis of the degree of crystallinity in interpenetrating spherulites of poly(ethylene succinate) and poly(ethylene oxide) blends using pulsed NMR", *Polymer Journal*, 査読有, Vol. 47, 379-384, 2015, DOI: 10.1038/pj.2015.1.

T. Kataoka, K. Hiramoto, H. Kurihara, T. Ikehara, "Effects of melt annealing on the miscibility and crystallization of poly(butylene succinate)/poly(ethylene succinate) blends", *Polymer Journal*, 査読有, Vol. 46, 405-411, 2014, DOI: 10.1038/pj.2014.11.

[学会発表](計 24 件)

片岡利介, 榊原優, 岡村謙志郎, 池原飛之「固体表面にグラフトされたポリエステル結晶のモルフォロジー」第 65 回高分子討論会, 2016 年 9 月 16 日, 神奈川大学横浜キャンパス(神奈川県横浜市)。

矢口翔剛, 片岡利介, 池原飛之「結晶性高分子からなる薄膜の製膜とプロトン伝導度」第 65 回高分子討論会 2016 年 9 月 16 日, 神奈川大学横浜キャンパス(神奈川県横浜市)。

矢口翔剛, 片岡利介, 池原飛之「結晶性高分子からなる薄膜の製膜条件とプロトン伝導性」第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年 5 月 27 日, 神戸国際会議場・展示場(兵庫県神戸市)。

稲木翔一, 片岡利介, 池原飛之「光切断可能なブロックコポリマーの合成と球晶成長速度」第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年 5 月 25 日, 神戸国際会議場・展示場(兵庫県神戸市)。

片岡利介, 岡村謙志郎, 榊原優, 池原飛之「ポリエステルのシリコン基板へのグラフトと結晶化」第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年 5 月 25 日, 神戸国際会議場・展示場(兵庫県神戸市)。

伊藤大記, 片岡利介, 池原飛之「結晶性ブロック共重合体における球晶成長速度の解析」第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年 5 月 25 日, 神戸国際会議場・展示場(兵庫県神戸市)。

片岡利介, 小菅大樹, 池原飛之「シリコン基板にグラフトされた poly(-caprolactone) 結晶のモルフォロジー」第 64 回高分子討論会, 2015 年 9 月 16 日, 東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市)。

片岡利介, 平賀真理子, 山中春美, 池原飛之「結晶性ポリスチレンからなるプロトン交換膜の作製とプロトン伝導」第 64 回高分子討論会, 2015 年 9 月 16 日, 東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市)。

稲木翔一, 片岡利介, 池原飛之「結晶性/結晶性ブロックコポリマーにおけるブロック間結合が与える球晶成長速度の影響」第 64 回高分子討論会, 2015 年 9 月 16 日, 東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市)。

伊藤大記, 今井康晴, 片岡利介, 池原飛之「相溶性ブロックコポリマーにおける球晶成長速度の解析」第 64 回高分子討論会, 2015 年 9 月 16 日, 東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市)。

池原飛之, 小菅大樹, 片岡利介「基板表面にグラフトされた結晶性高分子鎖が示す樹状結晶構造」第 64 回高分子討論会, 2015 年 9 月 16 日, 東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市)。

片岡利介, 平賀真理子, 中川祐希, 池原飛之「結晶成分を含有する高分子膜のスルホン化とプロトン伝導性」平成 27 年度繊維学会年次大会, 2015 年 6 月 11 日, タワーホール船橋(東京都江戸川区)。

池原飛之, 瀬谷悠平, 片岡利介「高融点成分のガラス転移温度付近における相互侵入球晶の形成とモルフォロジー」第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 29 日, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市).

伊藤大記, 片岡利介, 池原飛之「poly(ethylene succinate)-*block*-poly(ethylene oxide) の結晶化に低融点成分が与える影響」第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 29 日, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市).

稲木翔一, 片岡利介, 池原飛之「光切断可能な結晶性/結晶性ブロックコポリマーの合成と球晶成長速度」第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 27 日, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市).

稲木翔一, 片岡利介, 池原飛之「Poly(ethylene succinate) と poly(ethylene oxide) からなる結晶性/結晶性ブロックコポリマーの光切断と球晶成長速度の解析」第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 25 日, 長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市).

片岡利介, 平讃詩, 池原飛之「Poly(L-lactic acid) を有するポリマーブレンドの結晶形態と球晶成長速度」第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 25 日, 長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市).

伊藤大記, 片岡利介, 池原飛之「poly(butylene succinate)-*block*-poly(ethylene oxide) の結晶化に低融点成分が与える影響」第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 25 日, 長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市).

片岡利介, 中村駿, 小杉亮, 池原飛之「シリコン基板にグラフトされた高分子の結晶形態の観察」第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 25 日, 長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市).

片岡利介, 大安恵太郎, 池原飛之「結晶性/非晶性ブロックコポリマーの結晶化条件がプロトン伝導性に与える影響」第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 24 日, 長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市).

②① 伊藤大記, 池原飛之, 片岡利介「ブロックコポリマー中の低融点成分が結晶化に与える影響」平成 26 年度繊維学会年次大会, 2014 年 6 月 12 日, タワーホール船橋(東京都江戸川区).

②② 稲木翔一, 片岡利介, 池原飛之「結晶性/結晶性ブロックコポリマーの光切断及び球晶成長速度の解析」平成 26 年度繊維学会年次大会, 2014 年 6 月 12 日, タワーホール船橋(東京都江戸川区).

②③ 池原飛之, 片岡利介「パルス NMR 法による相互侵入球晶の結晶化度の解析」第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月 29 日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市).

②④ 大安恵太郎, 片岡利介, 池原飛之「DMFC への適用に向けた芳香族ポリアミドブロッ

クコポリマーのプロトン伝導特性」第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月 29 日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市).

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 Toshiyuki)
神奈川大学・工学部・特別助教
研究者番号: 20514425