●講演録

反応性基を有するマイクロ多孔質膜の作製

中浜精一

東京工業大学・工学部・高分子工学科 ☎ 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Preparation of Microporous membranes with Functional Groups

Seiichi Nakahama

Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo 152 JAPAN

The block copolymers of isoprene and 4-(2-isopropoxydimethylsilyl) styrene are prepared by anionic living polymerization. A new attempt was performed to make microporous membranes from a film of the block copolymer with well-defined chain structure. This method involves casting a block copolymer film with a microphase-separated lamellar structure, fixation of one microdomain by cross-linking between the polymer chains, oxidative decomposition of the other microdomain, and leaching out the degraded low molecular weight compounds from the inside of micropores formed by oxidation. The microstructure of the porous membrane can be controlled through these procedures by the morphology of the segregated microphase of the block copolymers.

Key words : block copolymer, anionic living polymer, microphase separation, microporous membrane, controlled microstructure.

1. はじめに

架橋性のブロックと分解性のブロックからなる共重合体をそれぞれの鎖長を厳密に制御して合成し、その溶液から薄膜をキャストすると電子顕微鏡観察により両ブロックからなるマイクロ相分離構造を形成していることがわかる¹⁾。この薄膜を酸で処理し、架橋性ドメインを橋かけしてマイクロ集合構造を固定し、得られた架橋薄膜を酸化分解すると分解性のドメインが切断される。分解生成物を取り除くと、元のマイクロドメインと同じ大きさで形態を持つ微小な空孔が生成し、孔径が1~100 nmに正確に制御された多孔質膜を作製することができる。ここではその作製方法とキャラクターゼーションについて述べる^{2, 3)}。

2. 多孔質膜の作製方法

パラ位に活性シリル基を有するスチレン誘導体、4-(ジメチルイソプロポキシシリル) スチレン (DISS) とイソプレンのブロック共重合体をアニオンリビング重合により合成し¹⁾、そのマイクロ相分離構造を保ちながら、加水分解-架橋とオゾン分解を行うことにより、新しい高分子多孔質膜を合成する基本的な方法を確認した¹⁾。

具体的には、カリウムナフタレンを開始剤として両末端成長のリビングポリイソプレンを THF 中で調製し、これに DISS を反応させて Scheme 1 に示すように主としてポリイソプレンブロックの重合度が異なる4種類のイソプレン・DISS ブロック共重合体 (I, II, III, IV) を合成、そのメチルイソブチルケトン (MIBK) 溶

Scheme 1

液から厚さ約 20 μm の薄膜を作った。その膜を酸処理するとポリ (DISS) のドメインのみが加水分解、架橋を起こして、マイクロ相分離構造を保ったまま有機溶媒に不

溶な膜となる。このフィルムをオゾン溶解した塩化メチレン中で -40°C 、6 時間反応させポリイソプレンドメインを分解する。その後、室温あるいは 50°C で数 10 時間メタノール中に浸漬して分解生成物を洗い出し多孔質膜を得た。得られたブロックコポリマーの分子量、分子量分布、組成は VPO, GPC, ^1H NMR, 元素分析で決定した。

3. 多孔質膜のキャラクタリゼーション^{2, 3)}

まず、合成したイソプレン・DISS ブロック共重合体についてその分子量を VPO で測定し、開始剤とモノマーの仕込比から計算される値とよく一致していること、NMR 測定によりポリイソプレンとポリ (DISS) の各ブロック鎖長が設計通りに合成できていることを確認した。また、得られたポリマーの分子量分布が非常に狭いことも GPC 測定から確認した。4 種のブロック共重合体の MIBK 溶液からキャストして得た薄膜を四酸化オスミウムで染色して透過電顕で観察すると図 1~4 に示すように明瞭なラメラ状のマイクロ相分離構造が発生していることが認められた。この電顕写真からポリイソプレンドメインの大きさが求められ、ポリイソブレンブロック鎖長に対応してドメイン幅が変化することは明らかである (表 1)。MIBK 溶液からキャストしたフィルムを酸処理すると、元の試料では 1170 cm^{-1} に観察された Si-O-C の吸収が消失し、代わりに Si-O-Si のブロードな吸収が 1050 cm^{-1} に現われ、ポリ (DISS) 鎖の間に架橋反応が起こっていることを支持している。このことは架橋反応前後のフィルムの元素分析からも明らかである。

この架橋薄膜を -40°C 、6 時間、ジクロロエタン溶液中でオゾン分解すると、分解前に強く現われたポリイソブレン鎖の炭素・炭素二重結合に基づく 1640 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$)、 910 cm^{-1} ($\delta\text{CH}_2=\text{CH}-$) あるいは 870 cm^{-1} ($\delta\text{CH}_2=\text{C}$) の赤外吸収が殆ど消失し、新たに、 1740 cm^{-1} にカルボニル基の強い吸収が現われる。炭素・炭素二重結合がほぼ完全に切断されホルミル基あるいはアセチル基に変換されたことを示している。メタノールでその分解生成物を洗い出すとカルボニルの吸収は次第に弱くなるが、1~2 日間洗浄した後も二つの小さな吸収が 1770 cm^{-1} ($-\text{CHO}$) と 1728 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$) に残っている。これはオゾン分解後もポリ (DISS) のブロック鎖に結合しているポリイソブレンの末端と 1, 2 および 3, 4 構造の側

ブロック共重合体	n	m
I	100	530
II	44	565
III	100	340
IV	115	210

図1. ブロック共重合体 (I) のマイクロ相分離構造の TEM 像 (a), I から得られる多孔質膜表面の SEM 像 (b) と断面の SEM 像 (c)

図2. ブロック共重合体 (II) のマイクロ相分離構造の TEM 像 (a), II から得られる多孔質膜表面の SEM 像 (b) と断面の SEM 像 (c)

図 3. ブロック共重合体 (Ⅲ) のマイクロ相分離構造の TEM 像 (a), Ⅲから得られる多孔質膜表面の SEM 像 (b)

図 4. ブロック共重合体 (Ⅳ) のマイクロ相分離構造の TEM 像 (a), Ⅳから得られる多孔質膜表面の SEM 像 (b) と断面の SEM 像 (c)

図5. ブロック共重合体(Ⅲ)から得られる多孔質膜断面(a, b, c)のSEM像

鎖からそれぞれ生成する $-CHO$ 基と $C=O$ 基によるものと考えられる。オゾン分解前後の重量変化から切断されずにポリ(DISS)のドメインに結合しているポリイソプレンの重合度を推定したところ約30であった。この値はポリイソプレンの1,4-結合の割合から計算される値12より少し大きい、十分納得できるものである。メタノールによる洗浄の結果多孔質膜が生成していることは後に述べる走査型電顕観察から明らかであるが、オゾン分解、洗浄前後の薄膜の重量変化によっても、ポリイソプレン鎖の切断がほぼ定量的に進行し、除去されて空孔が形成されていることがわかる。

得られた多孔質膜のSEM写真を、元のブロック共重合体のTEM写真とともに図1~4に示す。SEMから微細孔の孔径を求め、TEMから求められたポリイソプレンドメインの幅と合わせて表1にまとめた。ブロック共重合体ⅠとⅡのポリイソプレブロック鎖長は500~600で観察されたドメインサイズ、約30 nmはセグメントの分子量から十分推定できるものである。Ⅰ、Ⅲではポリ(DISS)とポリイソプレンの分子体積がほぼ等しく、マイクロ相分離構造はラメラ状となる。Ⅲではポリイソプレブロック鎖長を340とやや小さくしたため、それに応じてドメインサイズも多孔質膜の孔径も約20 nmと

小さくなっている。また相対的にポリイソプレンの分子体積が小さくなったため、全体としてはラメラ構造であるが、SEM写真の一部にシリンダー状の空孔も観察される。Ⅳではさらにポリイソプレンの分子体積が小さく、球状で不連続なマイクロ相分離構造が観察された。このようにTEMとSEM観察の結果を比べてみると、オゾン処理によって生成した微細孔はブロック共重合体のマイクロ相分離構造を正確に反映していると考えられる。孔径がドメインサイズに比べてわずかに小さいのは切断されずに残ったポリイソプレレン鎖、多孔質膜の変形、SEM観察時に施した金コーティングなどのためと考えられる。表面直下の断面写真と中央部分の断面写真を撮り比較したが、ほぼ同一で膜厚方向に均一な多孔質が生成しており、Ⅰ、Ⅱ、Ⅲではフィルム的一方から他方へ空孔が連続していると考えられる(図5)。

さらに、空孔の連続性を評価するためBETによる表面積測定を行った。その結果、表1に示すように、Ⅰ、Ⅱ、Ⅲの多孔質膜について70~90 m^2/g と非常に大きな値が得られた。これに対して、SEM観察から不連続な空孔が見られるⅣの表面積は測定不能であった。窒素ガスの透過性についても測定したが、孔径との間に一定の関係が見られた。

表 1. 多孔質膜のキャラクタリゼーション

ブロック共重合体	ポリイソブレン ドメイン幅, nm	多孔質膜 微細孔幅, nm	多孔質膜 表面積, m ² /g	N ₂ ガス透過性 ×10 ⁶ , cm ² /s cmHg
I	30±5	28±5	50	4.0—12
II	31±4	27±3	91	1.5—5.6
III	21±1.5	17±2	74	0.22—0.43
IV	11±1.5	7±2	—	0.0028

4. おわりに

設計どおりの一次構造を持つイソブレンと DISS のブロック共重合体をアニオンリビング重合により合成し、その薄膜を架橋、分解して多孔質膜を得た。その構造を IR, 元素分析, 表面積測定, SEM 観察から解析した結果, 元のブロック共重合体のマイクロ相分離構造とよく一致した構造の多孔質膜が生成していることがわかり, ブロック共重合体の一次構造によって多孔質膜の構造を正確に制御できることが示された。さらに, こうして得られたマイクロ多孔質膜を白金電極上に作製し, 微細孔中に酵素を導入して結合させ酵素電極として利用することもできる⁴⁾。

引用文献

1) A. Hirao, T. Takenaka, T. Nagawa, M. Yama-

guchi, K. Yamaguchi, S. Nakahama, "Polymerization of Monomers Containing Functional Silyl Groups, 2," *Macromolecules*, **20** (2) 242-247 (1987).

2) Jae-Suk Lee, A. Hirao, S. Nakahama, "Polymerization of Monomers Containing Functional Silyl Groups. 5. Synthesis of New Porous Membranes with Functional Groups", *Macromolecules*, **21**, 274-276 (1988).

3) Jae-Suk Lee, A. Hirao, and S. Nakahama, "Polymerization of Monomers Containing Functional Silyl Groups. 7. Porous Membranes with Controlled Microstructures", *Macromolecules*, **22**, 2602-2606 (1981).

4) Jae-Suk Lee, S. Nakahama, and A. Hirao "A New Glucose Sensor Using Microporous Enzyme Membrane", *Sensors and Actuators*, **3**, (3) 215-220 (1991).

(受付 1991 年 4 月 9 日)

<学会だより>

平成 3 年度 赤外ラマン分光法講習会

—材料評価における先端分光技術—

主 催：日本分光学会

日 時：平成 3 年 12 月 5 日 (木), 6 日 (金)

場 所：大阪梅田センタービル 31 階 三田出版大会議室

参加費：会員 (協賛学協会員を含む) 30,000 円, 非会員 35,000 円, 学生 5,000 円

申込締切：平成 3 年 11 月 9 日 (定員 100 名になり次第締切)

申込方法：はがきまたははがき大の用紙に 1) 氏名・年齢, 2) 所属学協会, 3) 勤務先・住所・電話番号を記入の上, 参加費を添えて (現金書留) お申込下さい。なお銀行送金される場合は, 「第一勧銀神田支店 普通口座 1057038 日本分光学会」宛をお願いします。

申込先：〒101 東京都千代田区神田淡路町 1-13 クリーンビル 301 号

日本分光学会 電話 03-3253-2747