

論文の内容の要旨

論文題目 Development and Structural Control of Anisotropically
Ion-Conductive Polymer Materials
(異方的イオン伝導性高分子材料の構築と構造制御)

氏名 岸本 健史

液晶は動的・異方的特性を併せ持つ、代表的な自己組織性分子である。単独では秩序構造を持ち得ない機能性分子を、液晶の自己組織化プロセスを利用して低次元秩序化する手法は、ナノレベルでの分子素子開発などの観点から非常に注目すべき手法であると考えられる。機能性分子の液晶化には、様々な分子相互作用を利用することが有効である。中でも、相溶しない分子コンポーネント同士が形成する、ナノメートルレベルでの相分離構造を利用すれば、機能性分子を高度に組織化することが可能であると考えられる。さらに、この低次元相分離構造を巨視的なレベルまで配向させることができれば、バルク材料として異方的機能を持つ新しい高機能材料の開発が行えると考えられる。

本研究では、比較的高いイオン伝導性を示すことが知られているオリゴエチレンオキシド、および液晶性メソゲン構造を有する様々な液晶性分子を設計・合成し、それらが形成するナノ相分離構造を利用して、異方的イオン伝導性高分子材料の開発を行った。これにより作製される材料は、新しいエネルギー・情報伝達材料、電池用電解質材料、生体を模倣した透過膜材料などへの応用が期待できる。

イオン伝導部位であるオリゴエチレンオキシド、絶縁性であり、分子配向・液晶性を誘起するメソゲン構造、構造固定化のための重合基をブロック的に化学結合させた液晶性モノマーを設計、合成した。この化合物に対してリチウム塩を添加して得られた複合体は、室温を含む温度範囲で層状の秩序構造を有するスメクチック液晶相を形成した。また、等方相からスメクチック液晶相に徐冷した試料は基板上で均一に垂直配向した。複合体に光ラジカル発生剤を少量添加し、垂直配向させた状態で紫外光照射を行った。これにより、側鎖型液晶性高分子/リチウム塩複合体を得た。この複合体は、比較的熱安定性に優れた透明なフィルムとして得られた。電界放出走査型電子顕微鏡により、フィルムを観察したところ、ナノレベルで相分離したレイヤー構造が、巨視的なオーダーまで精密に配向していることが確認できた。また、X線測定によりフィルムのナノ構造を詳細に調べたところ、このフィルムでは、主鎖から上下に伸びたエチレンオキシドからなるイオン伝導層とメソゲン部位からなる絶縁層が、交互に巨視的なオーダーまで積層していることがわかった。この場合、配向構造に基づく異方的なイオン伝導性を示すことが期待される。このフィルムに対して、複素インピーダンス法を用いてイオン伝導度測定を行った。その結果、このフィルムはスメクチック相のレイヤー方向のイオン伝導度が、レイヤーに垂直な方向より

も高い値を示す異方的イオン伝導材料であることがわかった。具体的には例えば、35 °C付近においては、それぞれレイヤーに平行な方向のイオン伝導度が 1.6×10^{-6} S/cm、レイヤーに垂直な方向の伝導度が 3.4×10^{-10} S/cmであった。このときの伝導度の異方性値は、約 4.5×10^3 倍と非常に大きく、モノマー状態で得られた配向構造が高分子化したことにより大きく安定化していることが示唆された。また、レイヤーに平行な方向のイオン伝導度は、別途作製した配向構造を持たないフィルムの伝導度と比較しても高かった。このことは、ナノ構造を巨視的なスケールまで精密に配列させることにより、効率のよいイオン伝導パスが形成されていることを示唆している。これは明確な異方的イオン伝導性を示す初めてのフィルム材料となった。

低分子液晶の配向構造を固定化するという手法を用いることにより、明確に異方的イオン伝導性を示すフィルム材料を作製することができた。しかし、室温でのイオン伝導度は 10^{-6} S/cm 程度であり、実用的な観点から言えば十分な値とはいえない。固体イオン伝導材料としてのイオン伝導度の値は、一般的に 10^{-3} S/cm 程度が必要とされている。そこで、イオン伝導性部位を高分子液晶のナノ構造中に効率よく組み込むことにより、高イオン伝導性を示す異方性フィルムの開発を試みた。

前述した配向ポリマーは、イオン伝導部位が側鎖のスペーサーとして導入されているため、直接結合している主鎖骨格、およびメソゲン部位により運動性が低下していると考えられる。そこで、新たに側鎖の末端にエチレンオキシド鎖を持つ側鎖型スメクチック液晶性ポリマーを設計、合成した。この場合、エチレンオキシド鎖がポリマー主鎖からの運動性の束縛を受けないために、重合後においても高イオン伝導性を示すことが期待できる。

配向したスメクチック液晶性ポリマーの合成は、前述した方法と同様に、モノマー状態で均一配向制御したりチウム塩複合体に対し、光照射により配向構造を固定化することにより行った。得られた高分子複合体の異方的イオン伝導性を調べたところ、レイヤーに平行な方向のイオン伝導度は室温付近でも 1.3×10^{-3} S/cmと非常に高いことがわかった。また、DSC測定の結果から、末端に導入されたエチレンオキシド鎖由来のガラス転移点は -45 °Cであることがわかった。これは、室温以上の温度範囲では非常に運動性の高い状態であることを示唆している。このように、運動性の高いエチレンオキシド鎖を、液晶の形成するナノ相分離構造中で効率よく組織化することにより、高イオン伝導性を示す液晶性高分子材料が開発できた。

配向構造を持った液晶性高分子材料は、異方的イオン伝導性、および自立性を併せ持つ新しいイオン機能材料となったが、これら高分子の巨視的な配向構造は、いったん崩れてしまうと、その回復が非常に困難であると考えられる。そこで、配向特性に優れた低分子量のイオン伝導性液晶を高分子のネットワーク内に膨潤させることによって、自立特性に優れ、動的に配向構造を回復させることが可能な異方的イオン伝導性液晶化学ゲルの開発

を行った。

エチレンオキシド鎖・メソゲン部位を有するブロック型の低分子液晶と、それに類似した構造をもつ二官能モノマーを同時に設計・合成した。これらの化合物とリチウム塩との複合体は、様々な混合比においてスメクチック液晶相を示した。液晶相において配向させた試料に対して光照射を行うことで、二官能モノマーの重合反応を行った。これにより、異方的イオン伝導性を示す低分子液晶を溶媒とした液晶化学ゲルの作製に成功した。このゲルは低分子量成分とポリマーネットワークがマイクロ相分離した構造を形成しており、巨視的にはフィルム状の固体材料となった。このゲルは、均一配向した低分子液晶のナノ相分離構造に基づく異方的イオン伝導性を示した。また、得られたポリマーネットワークは元の配向構造を反映しており、この配向したネットワーク中では膨潤した低分子液晶が熱可逆的に配向構造を回復させることもわかった。このように、ナノ相分離構造、およびマイクロ相分離構造を階層的に巨視的な秩序まで組み上げることにより、自立性・異方的イオン伝導性・配向構造回復能を併せ持った新しい液晶性複合材料の開発に成功した。

本論ではイオン伝導性分子構造、および絶縁性分子構造からなるナノ相分離構造を有する液晶分子を用い、異方的なイオン伝導性を示す種々の高分子材料を構築した。これらの材料では、液晶中で各分子コンポーネントが形成するナノ相分離構造を、効率よくデザインすることが高機能・高性能発現の鍵となる。また、ナノレベルで相分離した液晶とマイクロ相分離したネットワークを階層的に組み上げることにより、自立性・動的特性・高イオン機能を併せ持つ材料の開発も行うことができる。このように、液晶、および液晶性複合体が形成する様々なスケールの相分離構造を巨視的なレベルまで制御する試みは、イオン伝導機能を示す材料のみならず、新しい異方的機能性材料の設計指針となると考えられる。