

令和 2 年 4 月 14 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K21160

研究課題名（和文）ポリイリデン酸エステルの高密度側鎖を利用したマテリアル創成

研究課題名（英文）Material creation of polyylideneate esters with high-dense side chains

研究代表者

松本 拓也 (Matsumoto, Takuya)

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：70758078

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：通常のビニル系高分子では、主鎖の炭素二つに一つの側鎖を持ち、その側鎖の化学構造やコンフォメーションといった僅かな違いによって、耐熱性や力学強度・表面性状といった物性は大きく左右される。本研究では、その高分子の側鎖密度に着目し、側鎖の炭素原子のすべてに側鎖を有するポリ置換メチレンに着目し、その高度な側鎖密度を活かした物性を創出した。特に表面物性においては、側鎖密度に起因する高機能化を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従前のビニル系高分子では達成困難であった高密度側鎖を利用した表面物性や構造構築を達成することに成功した。本研究での成果は、これまでの分子設計では困難であった高分子の側鎖の影響を特異な材料物性に反映させることに成功した点において、重要な意義がある。表面物性においても高機能側鎖の性質を効果的に発現することができ、表面の高度機能化のための高分子の分子デザインを提示できた。

研究成果の概要（英文）：Conventional vinyl polymers possess one side chain for two carbon atoms in their main chains. The chemical structure and conformation provides various physical properties such as thermal resistance, mechanical strength, and surface properties. In this study, we focused on physical properties of poly(substituted methylene)s with high side chain densities, which possess one side chain every carbon atom in the main chain. In particular, the unique and high functional surface properties originated from their high side chain densities was proved.

研究分野：高分子物性

キーワード：ポリ置換メチレン 表面物性 表面自由エネルギー 側鎖密度 親水・疎水性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

通常、汎用的な高分子はビニル基を有するモノマーの重付加により合成され、その化学構造は主鎖の炭素に対し、一つ置きに側鎖が導入されており、側鎖の間にメチレン基(-CH₂-)を有している。そのため、主鎖は比較的自由に動くことができ、柔軟な骨格と

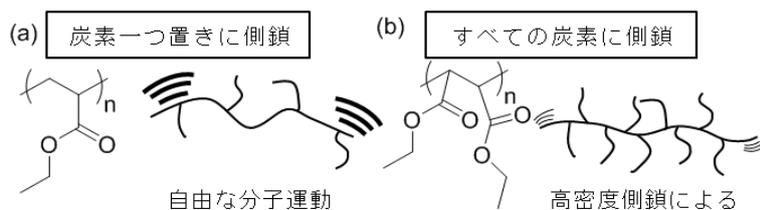


図 1. (a) ポリアクリル酸エチルと (b) ポリイリデン酸エチルの化学構造式と高分子の運動の様子

なる。(図 1(a)) 一方、その主鎖のメチレン基をなくし、主鎖のすべての炭素が側鎖を有する図 1(b)のような高分子では、側鎖同士の立体的要因により、主鎖の分子運動が大幅に抑制され、汎用ビニル系の高分子とは大きく異なる力学物性を示すことが期待される。現状、プラスチックの生産量の 7 割以上がビニル系の高分子であり、この研究での新たな主鎖骨格の高分子の優れた材料物性の提示は高分子材料の新たなパラダイムシフトにつながる。

本申請の研究では、ポリアクリル酸エチルの側鎖の割合が二倍になっているポリイリデン酸エチルの構造・力学物性に焦点をあて、研究を遂行する。側鎖が密に詰った高分子は、これまでも他の研究者から注目され、その合成が検討されている。例えば、大津らによってマレイン酸エステルラジカル重合による合成 (*Polym. J.*, **1993**, *15*, 255.) が報告されている。しかし、重合される高分子の化学構造式は本申請での高分子と同じであるもの分子量が一万以下と低く、バルクの物性を解明するには、不十分であった。最近になって、Bruin らによって Rh 触媒を利用したアゾメチンエステルの重合 (*J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9746.) により、分子量が一万以上のポリイリデン酸エステルが得られ、その高分子の熱物性解析から、液晶性を示すことが報告されている。しかし、バルクでの力学物性や構造については、ほとんど解明されておらず、高密度に詰まった側鎖の効果が与える力学物性面や構造への影響の解明には至っていなかった。

2. 研究の目的

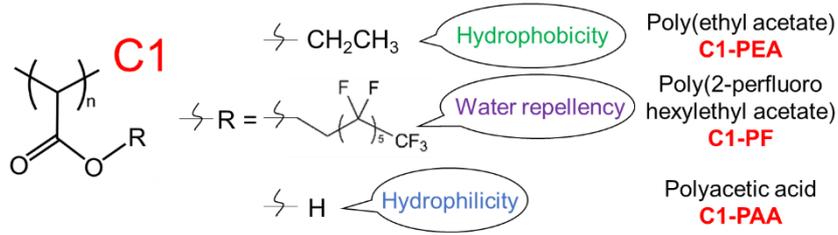
本申請での研究対象である側鎖が密に詰った高分子であるポリイリデン酸エステルは、主鎖の分子運動の抑制により、比較的柔軟な主鎖を有する汎用的なビニル系高分子では見られない力学物性や構造が期待できる。主鎖の運動性の低下は、単純な事象であるにもかかわらず、その作用は高分子の物性機能の特異性を発現するのに、多大な影響を及ぼす。一般的には、主鎖の分子運動を抑制するために、長いアルキル鎖や相互作用を示す官能基を側鎖に導入する。しかし、長いアルキル鎖や官能基性の側鎖の存在は、高分子の主鎖の効果を希釈することになるため、主鎖の剛直性を直接活かした物性を得ることは困難である。本申請における高分子では、側鎖の密度が高いため、エチルなどの短くて簡便な側鎖であっても主鎖の分子運動は十分に抑制されており、純粋な側鎖の効果を評価できる。これは、バルクの高分子物性の分子トポロジーの観点からも大変興味深く、これまでのビニル系高分子では見られないような、高分子の運動性の差を活用した物性につながると考えられる。本研究では、汎用的な従来のビニル系の高分子では見られない物性を、側鎖の密度を大幅に向上させるという独自の切り口から見出す。また、単純な側鎖の高密度化が諸物性に与える影響について解明することを目的とした。

3. 研究の方法

Bruin らの合成法に従って、図 2 のような側鎖がエチル基、パーフルオロアルキル基、カルボキシ基の高分子を合成した。そしてそれに対応する通常のビニル系高分子をそれぞれ合成した。合成した高分子は、エチル基を有するものは、ゲル浸透クロマトグラフ・赤外分光 (IR)、核磁気共鳴測定 (NMR) により同定し、パーフルオロアルキル基を有するものは NMR、カルボキシ基を有する高分子は IR にて同定を行った。

力学物性・構造解析に関しては、エチル基を持つポリ置換メチレンのフィルムをキャスト法で作製し、動的粘弾性測定や X 線回折測定により評価した。また、それぞれの官能基を持つ高分子に対しては、薄膜を作製し、動的接触角を測定して表面自由エネルギーを算出した。

~Poly(substituted methylene)~



~Vinyl polymer~

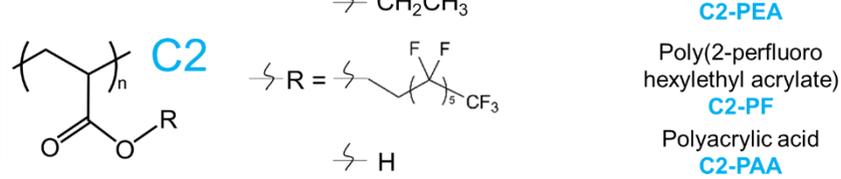


図2. 合成したポリ置換メチレンと対応するビニル系高分子の化学構造。

4. 研究成果

C1-PEA をホットプレスによりフィルム成形することで、自立フィルムを作製することはでき、動的粘弾性測定の結果、ガラス転移温度が 43°Cであることが確認できた。同じエチル側鎖を持つビニル系高分子 C2-PEA のガラス転移温度よりも高くなっていることが確認できた。これは、側鎖密度が大きくなることで、主鎖の運動性が著しく抑制され、結果としてガラス手に点が大きく上昇したと考えられる。また、大型放射光である SPring-8 にて C1-PEA フィルムの X 線回折写真を測定した。周期構造に由来する回折が確認された。X 線をフィルム表面に垂直および平行に入射させた際に、得られる回折写真が異なっていた。平行に入射した際の回折写真からは、微結晶が配向していることが確認できた。このことから、ビニル系高分子の C2-PEA と異なり、主鎖の分子運動が抑制され、分子鎖が剛直となったことでロッド上に近い周期構造を形成し、フィルム表面と垂直方向に周期構造を形成したと考えられる。

さらに、合成した各種ポリ置換メチレンの表面物性の評価のために、動的接触角測定による表面自由エネルギーの測定も行った。薄膜は、全てキャストの塗布膜で、溶媒乾燥時には溶媒蒸気暴露下で乾燥させることで作製した。その結果を右図に示す。エチル基を持つポリ置換メチレン C2-PEA では、C2-PEA と比較して低い表面自由エネルギーを示し、それは主に分散力成分に由来していることが明らかとなった。つまり、側鎖が高密度になることで、分子運動が大きく抑制されたことで、表面自由エネルギーが低下した。また、フッ素基を持つ C1-PF では、非常に低い表面自由エネルギーが確認された。今回 C6 のフッ素基を導入したが、C2-PF ではこの側鎖のパッキングが不十分であり、結果として表面自由エネルギーが十分に低下しないことが起きる。一方で、C1-PF では側鎖の密度が十分にあるため、側鎖のフッ素基の疎水性がより効果的に表面自由エネルギーに反映されたと考えられる。さらに一方で、カルボキシ基を有する C1-PAA は、非常に大きな表面自由エネルギーを示した。極性成分に由来する表面自由エネルギーが増加していることから、親水性の側鎖の密度



図3. 配向を示す C1-PEA の X 線写真図。

Table Surface free energy γ and its dispersion (γ^d)/polar (γ^p) components of poly(substituted methylene) and vinyl polymers.

	γ		
	γ^d	γ^p	
	mJ/m ²		
C1-PEA	28.2	24.6	3.6
C2-PEA	37.9	32.7	5.2
C1-PF	9.0	7.9	1.1
C2-PF	15.4	13.4	2.0
C1-PAA	58.2	27.6	30.5
C2-PAA	48.2	27.8	20.4

が上昇したためと推察できる。これらのことからポリ置換メチレンによる高い側鎖密での物性を明らかにすることができた。

さらに、フッ素基を持つモノマーとエチル基のモノマーの共重合体の合成も行った。図4のような高分子をモノマー比がエチル：フッ素=9：1となるように、ランダム共重合体とブロック共重合体を合成し、薄膜を作製して表面自由エネルギーを評価した。それぞれの表面自由エネルギーは各モノマー成分のホモポリマーから推察される計算値よりも小さな値となった。

これは、フッ素ユニットが表面に偏在していることを意味している。さらに、ブロック共重合体の方が低い表面自由エネルギーを示した。これは、分子鎖内でフッ素部位が偏在している方が、表面により偏析しやすくなっていることを意味している。このようにポリ置換メチレンにおいて疎水基の表面偏析を利用した効率的な表面機能化に成功した。

また C1-PEA においては、薄膜の作製方法により薄膜の構造や表面物性が変化することを見出した。フィルムとしては、ホットプレス、キャスト、スピコート法の三種類を作製した。その表面自由エネルギーは、スピコート>ホットプレス>キャストの順に低下していった。これは、より安定な表面をつくる手法、つまり、より熱力学的に安定な薄膜の方が疎水性が上

昇することを意味する。さらに、X線回折測定により、それぞれのフィルムを評価した結果を図5に示した。最も強い回折は、分子鎖間に由来する回折と考えられる。その回折ピークにおいて、熱力学的に安定なフィルムほど、低角度側の回折ピークが大きくなっていた。この構造の差が表面自由エネルギーの差につながったと考えられる。

以上のように、ポリ置換メチレンは、その高密度側鎖に由来する構造・物性を有し、さらにこれまでのビニル系高分子では見られなかった特異な物性を示すことが明らかとなった。今度、このポリ置換メチレンの高機能化に伴い機能性材料としての利用展開が多いに期待できる。

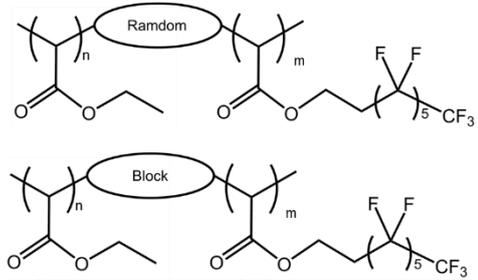


図4. 合成した共重合体の化学構造

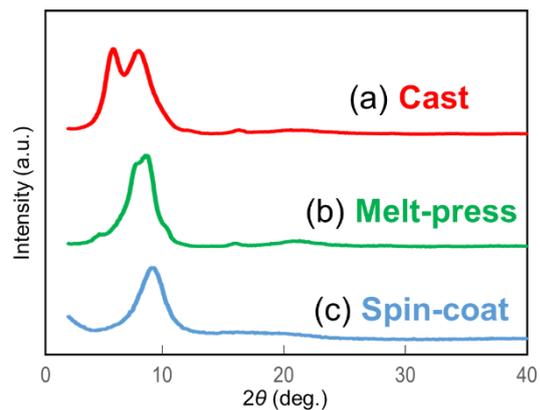


図5. C1-PEA の作製法が異なる薄膜の X 線回折プロファイル。(a)キャスト法、(b)ホットプレス法、(c)スピコート法。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 河南 英知, 松本 拓也, 西野 孝
2. 発表標題 側鎖に親水・疎水基を有するポリ置換メチレンの合成と表面物性
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河南 英知, 松本 拓也, 西野 孝
2. 発表標題 親水・疎水基を側鎖に有するポリ置換メチレンの合成と表面物性
3. 学会等名 第67回高分子学会討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Eichi Kannan, Takuya Matsumoto, Takashi Nishino
2. 発表標題 Surface Properties of Poly(substituted methylene)s and their Block Polymer with Hydrophobic Group in its Side Chain
3. 学会等名 The 12th International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河南 英知, 松本 拓也, 本郷 千鶴, 西野 孝
2. 発表標題 側鎖にエステルを有するポリメチレンの合成と表面物性
3. 学会等名 第63回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松本拓也, 河南英知, 西野 孝
2. 発表標題 高密度に種々の官能基側鎖を有するポリ置換メチレンの表面特性
3. 学会等名 2019年度 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本拓也, 河南英知, 西野 孝
2. 発表標題 高分子側鎖のパーフルオロ基の高密度化による高撥水性表面の創出
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

神戸大学応用化学専攻 高分子化学制御研究室 Research https://nitacx4.wixsite.com/website/research 神戸大学 西野研究室HP http://www2.kobe-u.ac.jp/~tnishino/cx4.html
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考