

平成 19年 5月 8日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007 ~ 2008
 課題番号：19750101
 研究課題名 (和文) 気相ラジカル重合法による立体規則性の制御
 研究課題名 (英文) Control of Tacticity by Vapor-phase Surface Assisted Polymerization (VASP)
 研究代表者
 安藤 義人 (ANDO YOSHITO)
 近畿大学・分子工学研究所・助教
 研究者番号：90446013

研究成果の概要：本研究では気化させたモノマーを重合に利用する気相重合法を用いて従来の溶液重合法に比べ、モノマーの飽和蒸気圧を制御することによって反応系中の分子運動を物理的に抑制出来ることに着目し、これまでに例のない気相重合による高次構造が制御された表面処理技術の確立を目的におこなった。本計画において気相重合により得られるポリマーの立体規則性について溶液重合との比較検討を行った結果、気相重合により得られる薄膜の立体規則性は固-気界面の影響を受けていることがわかった。以上の結果、基板となる固体表面を選択することで薄膜の物理的性質が変化すると考えられ、機能性薄膜の新しい構築法として期待される。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	0	2,600,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	240,000	3,640,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ラジカル重合、表面開始重合、気相重合法、立体規則性、光学活性、高分子薄膜

1. 研究開始当初の背景

近年、有機・無機固体材料の表面改質は生体医療、電子材料、航空宇宙産業、および印刷産業など多分野で重要視され、活発な研究が進められている。特に薄膜による表面処理技術はナノ領域での分子形状および修飾に達している。しかし、その殆どは液相プロセスであり、気化したビニルモノマーの開始重合の例は少ない。気化させたモノマーを活性点に供給することによって、一般に行われる溶液重合に比べモノマーまたは溶媒による

系内の流動性が極端に抑制される。

申請者は気相ラジカル重合法に着目し、これまでに固相表面のラジカル活性点にモノマー蒸気を供給することでリビング的な重合が進行することを報告してきた。固-気界面での高分子薄膜の形成は、液相重合の系に比べ、溶媒不要そしてプロセスの容易さ、また余剰モノマーの回収などの点で有利であり、流動層の抑制という系内の物理的な操作を行うことで新たな知見を得られることが期待できる。

2. 研究の目的

本研究では気相重合法が溶液重合法に比べ、反応系中の分子の動きを容易に制御しやすいことに着目し、これまでに例のない気相ラジカル重合による高次構造が制御された表面処理技術を確認する。既存の重合反応による立体規則性の制御について気相重合との違いを明確にし、気相重合法による高次構造の制御を目的として研究を行い、溶液重合法により得られたポリマーとの比較、およびキラリティー識別材料などへの応用について検討を行う。

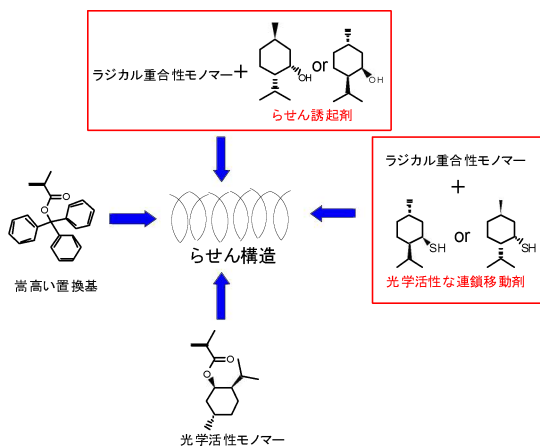
3. 研究の方法

(1) 既存の重合反応における立体規則性の制御との違いを明確にし、気相重合法による高次構造の制御を検討する (Scheme 1)。

① アキラルなモノマーとして側鎖の大きいメタクリル酸トリフェニルメチル、開始剤に AIBN を用いて気相重合を行い、溶液重合法との比較を行う。

② 同様に光学活性なビニルモノマーを用いて気相ラジカル重合を行い、溶液重合法との比較検討を行う。

③ 気相重合法で「らせん誘起剤」として光学活性なチオールを連鎖移動剤として用いる事による、らせん選択の可能性について検討を行う。また、飽和蒸気圧を有する光学活性な分子を探索し、気相重合法に適した「らせん誘起剤」について検討を行う。



(2) 不斉無機結晶として右または左巻き水晶を基盤として開始剤を塗布し、基盤を不斉源とする不斉自己増殖反応を行い、基盤のモルフォロジーと得られたポリマーのモルフォロジーとの関係について明らかにする。

(3) 気相重合による立体制御について

確認後、機能性薄膜の構築について検討を行う。

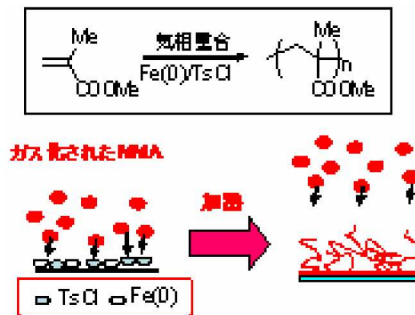
① 連続的に異なるモノマーおよびらせん誘起剤にそれぞれ切り替えて重合を行い、旋光性の異なるセグメントを持つブロック共重合体の構築を行う。

② 開始剤が固定化されたシリコンウエハーなどの基盤を用いて、らせん誘起剤共存下での光気相重合を行い、グラフト重合された基盤表面の自由エネルギーや形状について評価を行う。また、光学活性モノマーによる光気相重合についても検討を行う。

③ 開始剤の固定化されたシリコンウエハーを用いてフォトマスクを通した光気相重合を行い、同一基盤上に異なる旋光性を持つグラフト化されたポリマーを形成する。さらに、モノマーの選択を行うことで、キラリ認識基盤や分子認識ライブラリーとしての展開を示す。

4. 研究成果

従来の溶液法で得られる高分子の立体規則性との違いを明確にし、気相重合法による高次構造の制御を検討するためビニルモノマーとして広く使用されているメチルメタクリレート (MMA) を利用して気相重合を行い、溶液重合法との比較をおこなった (Scheme 2)。また、光学活性なモノマーを合成し、同様に気相重合をおこなった。



Scheme 2

フリーラジカル開始剤である AIBN を用いて気相法で得られた PMMA の構造は重合温度、基盤表面の影響はあまり受けていなかった。原因として重合温度範囲が狭いことが原因であることがわかった。また、メントールをらせん誘起剤として重合をおこなったが立体規則性への著しい影響は現れなかった。そこで、広い温度範囲で重合が可能、金属の配位子として種々の不斉配位子の使用も可能な原子移動ラジカル重合法を利用して開始剤に *p*-トルエンスルホン酸クロリド (TsCl)、ゼロ価の鉄 (Fe(0)) を触媒に用いて MMA の重合をおこなった。また、Fe(0)/TsCl 反応系を

利用して液相プロセスにおいて立体規則性の制御に有用なルイス酸およびフルオロアルコールの添加効果、種々の基盤による影響などについて比較、検討をおこなった。

重合はH型反応容器を用い、片方の容器底にTsClとFe(0) [50mg/100mg]を塗布した基板を設置した。もう一方の容器底には、0.5mlのMMAとラジカル重合禁止剤20mgを加えた。凍結脱気処理を行った後、モノマーの飽和蒸気圧下、所定温度で重合を行った。ポリマーの構造確認はFT-IRおよび¹H-NMRを用いて行い、分子量測定はCHCl₃を溶媒としてSECで行った。

基板にはガラス、アルミニウム(AL)、ポリプロピレン(PP)、テフロン(TF)を用い、得られたPMMAはMeOH中で再沈澱処理を行い、¹H-NMRスペクトル上のα-メチル基のピーク積分比からtriadの割合を見積もった。¹H-NMR解析の結果、PMMAの立体規則性は溶液法と同様の傾向を示した(Table 1)。すなわち、温度の低下に伴いmmの割合が減少する。また、TF基板上では他の基板に比べて温度の影響は大きかった(Fig. 1.)。一方、PP基板上ではPMMAのグラフトが確認された。このように、Fe(0)/TsCl反応系により気相法で得られたPMMAの構造は、重合温度や基盤材料の影響を強く受けることが分かった。

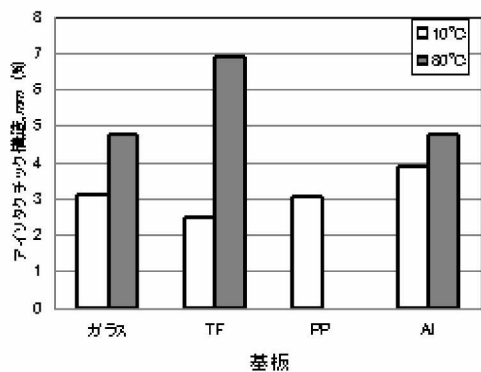


Fig. 1. PMMAの立体規則性に対する重合温度と基盤の影響

また、液相プロセスにおいてmmおよびrrの制御に有用なルイス酸およびフルオロアルコールを気相法にも応用し、PMMAの立体規則性に対する添加効果についても検討した。添加剤として50mgのY(OTf)₃、Yb(OTf)₃、AlCl₃をそれぞれガラス基盤に塗布し、重合をおこなった。その結果、mmの割合が添加剤無しに比べて高い値を示した(Sample No5-7)。特に、AlCl₃を添加剤として加えた系は低温で

の重合にもかかわらず、他に比べ高いmm値を示し、更にポリマー収量も多い。ルイス酸表面へガス化モノマーが配位するために通常よりも高いmm値を示し、ポリマー収量も高くなったと思われる。また、2H-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)とMMAを1:1の混合溶液の飽和蒸気圧下、TF基盤上で気相重合をおこなった。PMMAの立体規則性に対して大きな変化は現れず、mrの割合が高くなる傾向を示した。また、MMAのみに比べHFIP/MMAの飽和蒸気圧下ではモノマー濃度が非常に低いために収量が少なく、分子量も低い結果になった(Sample No8-9)。モノマーと溶媒の混合溶液の飽和蒸気圧下ではモノマー分圧の低下がおこり、添加剤の効果がなくなることが示唆された。

Table 1. 各温度におけるガラス基盤上での気相重合の結果

No.	Temp. (°C)	Additive	Time (h)	Polymer			Tacticity(%)		
				Yield (g)	Mn (x10 ⁴)	Mw/Mn	mm	mr	rr
1	10	—	92	0.14	3.2	2.9	3/	30/	67
2	30	—	24	0.15	2.9	2.6	4/	30/	66
3 ^a	30	—	48	0.52	3.4	1.6	4/	32/	64
4	80	—	24	0.38	1.7	5.0	5/	36/	60
5	10	Y(OTf) ₃	72	0.31	1.9	2.9	4/	32/	64
6	10	Yb(OTf) ₃	72	0.42	2.6	2.6	5/	34/	62
7	10	AlCl ₃	72	0.50	4.3	3.3	8/	35/	58
8 ^b	30	—	24	0.20	3.0	2.4	3/	30/	67
9 ^b	30	HFIP	168	0.08	1.6	1.4	4/	31/	65

^aBulk polymerization, TsCl/Fe(0)/MMA, 50mg/100mg/1 ml^b TF substrate

次に、モノマーの置換基に着目をおこない、ペンダント部位にナフタレンなど大きな置換基を持つメタクリレートモノマーの合成をおこない、気相重合をおこなった。しかし、AIBNをはじめとするアゾ系開始剤、およびFe/TsCl反応系についてもポリマー終了はほぼゼロであった。これは置換基が大きすぎるためにモノマーの飽和蒸気圧が著しく低いため重合が進行しないことが示唆された。

一方、ペンダント部位にキラル炭素を有する(R)-2-methylbutyl methacrylate (MBMA)を4,4'-azobis-4-cyanovaleric acid(ACVA)を用いて気相ラジカル重合を行い、ガラス基板上に形成された高分子膜を偏光顕微鏡を用いてクロスニコル下で観察した。その結果、基板表面に結晶集合体と考えられるものが観察された(Fig. 2.)。溶液法で得られたpoly(MBMA)のキャスト膜ではそのような集合体は観測されず、気相法で得られたpoly(MBMA)薄膜の熱分析結果から、高分子結晶の存在が示唆された。



Fig 2. Poly(MBMA)薄膜のクロスニコル下の偏光顕微鏡像 (x1000)

これまで得られた高分子薄膜の DSC による熱分析の結果、気相重合後の高分子薄膜は再沈殿処理により精製された高分子体および溶液重合により得られた高分子体に比べ特異的な熱物性を示すことがわかった (Fig. 3.)。

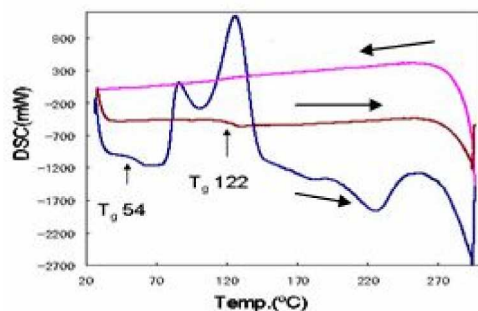


Fig. 3. 気相重合後、PMMA 薄膜の DSC 測定結果 (Condition: 1st, heating rate $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 2nd, cooling rate $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 3rd, heating rate $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

本計画において気相重合により得られるポリマーの立体規則性について溶液重合との比較検討を行った結果、立体規則性の割合は溶液重合条件下での傾向に類似しているが、気相重合により得られる薄膜の立体規則性は固-気界面の影響を溶液重合条件下に比べ強く受けていることが示唆された。今回、MMA を利用して立体規則性の解析を行ったが、これまでほとんど例のなかった気相ラジカル重合法により得られた高分子の立体規則性の基礎的知見を得ることに成功した。今後、立体規則性の制御をするためには基板、および添加剤となるルイス酸の検討がより必要であると思われる。しかしながら、本研究において形成された高分子薄膜は固-気界面での強い相互作用が示唆され、得られた薄膜は特異な性質を示すことから、基板となる固体表面を選択することで薄膜の物理的性質が変化すると考えられ、機能性薄膜

の新しい構築法として期待される。

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)

[学会発表] (計 3 件)

①安藤義人、鄭在文、金子正雄、西田治男、遠藤 剛：“表面開始気相重合によるスイッチング機能表面の構築”第 5 6 回高分子学会討論会。(2007)

②安藤義人、西田治男、遠藤剛：“表面開始ラジカル重合による高分子構造への影響”第 5 7 回高分子学会年次大会。(2008)

③安藤義人、稗田基起、西田治男、遠藤 剛：“固-気界面を利用したメチルメタクリラートの気相重合”第 5 8 回高分子学会年次大会。(2009)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安藤 義人 (ANDO YOSHITO)

近畿大学・分子工学研究所・助教

研究者番号：90446013

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：