

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月16日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550193

研究課題名(和文) 反応誘起相分離によるメソスコピック構造形成の直接観察による素反応と構造形成の相関

研究課題名(英文) Relationship between elementary process of reactions and formation of the mesoscopic phase separated structure induced by the chemical reaction.

研究代表者

山本 勝宏 (YAMAMOTO KATSUHIRO)

名古屋工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30314082

研究成果の概要(和文)：重合性官能基を両末端に有するポリジメチルシロキサンと種々のラジカル重合性モノマーの共重合により得られる高分子試料内部の相分離構造形成機構解明と詳細構造解析の研究を行った。構造形成とラジカル重合反応の相関には、時間分割赤外分光法と小角X線散乱法を主とした解析によりモノマー反応性比が重要なパラメーターとなる。また親水性モノマーとの共重合により得られたハイドロゲルにおいて、疎水性領域の周りを溶媒和しない親水性高分子が覆ったコア-シェル構造であることをわかった。

研究成果の概要(英文)：Mechanism of the formation of phase-separated structure induced by radical copolymerization of telechelic poly(dimethyl siloxane)-diacrylate and various vinyl monomers were investigated by mainly time-resolved small angle X-ray scattering and FT-IR spectroscopy. The most important key to determine the phase-separated structure was found to be monomer reactivity ratios. The precise structure of phase-separated network hydrogel was revealed by X-ray contrast variation method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：科学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子繊維材料

キーワード：反応誘起相分離、小角X線散乱、ラジカル共重合、メソスコピック、構造形成、ハイドロゲル

1. 研究開始当初の背景

二種類の物質(モノマー)の反応(重合)過程において生成する高分子が、自己集合することにより形成するメソスコピック相分離(反応誘起相分離)構造の形成ダイナミクスに注目する。反応誘起とくに重合有機相分離には、古くから研究例があり、高分子(Poly-A)溶液中に均一に溶けていたモノマー(B)の重合により生成される高分子(Poly-B)が

Poly-Aと互いに混ざり合わなくなることで相分離が起こる。またその重合過程の相分離構造の時間発展に関する実験と計算機シミュレーションの両方から報告がなされている。これらの系は、反応に伴う反応物の分子量増大に、高分子濃度の増大に伴い、お互いの相溶性が低下し相分離し、その大きさはマクロスコピックスケールに達する。相分離の機構はスピノーダル分解によるものと説明

されており、相分離初期においては共連続構造が見られる。一方、二種類のモノマーが重合する場合においては、モノマーの反応性比に従って、モノマーの連鎖様式が決まる。反応性比が等しければ、モノマーはランダムな連鎖様式をとり、得られる高分子は均一系になる。反応性比が大きく異なる場合には、片方のモノマーが優先して犯のし、ブロック共重合体を形成することになる。つまりブロック共重合体の生成過程で巨視的には均一だが、微視的にはマイクロ相分離構造が誘起されることになる。その反応過程における構造形成の小角中性子散乱法によるリアルタイム観測、反応と構造の時間発展についての研究例が報告されている。さらに、逐次重合系の高分子材料であるポリエステルエラストマーもその例であり、高分子生成反応に伴い相分離が誘起され、ハードセグメントとソフトセグメントのドメインから構成されており、産業界において重要な高分子として位置づけられている熱可塑性エラストマーである。しかしながら、化学反応そのものと構造形成過程との相関を詳細に研究した例はあまり見られていないのが現状であった。

2. 研究の目的

二種類の重合性化合物のラジカル共重合反応を通して高分子が生成する過程において、同時に相分離が誘起される系に注目する。中でも、重合性化合物の組み合わせとして、低分子モノマーと両末端重合性のテレケリック高分子による共重合の系では、反応初期は均一に相溶しているが、重合過程で、高分子の生成（重合度が増大）に伴い、系の高分子濃度が高くなると相分離を起こす。しかし、系のゲル化やガラス化により巨視的な相分離を起こすことができず、内部にメソスコピックな相分離構造を有する透明な重合体が形成する。この構造形成には、反応機構、反応率、高分子の運動性、相分離とガラス化およびゲル化といった様々な因子がカップリングし影響を及ぼす。この構造形成のダイナミクスを理解すること、および最終構造（相分離のサイズや規則性）を決定する因子を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

化学反応そのものと構造形成過程との相関に着目し、基礎的かつ重要なラジカル重合反応による高分子形成過程について研究を進める。メソスコピックスケールの構造解析に有効な放射光小角 X 線散乱や中性子散乱法を利用し、高分子の相分離構造形成過程のその場観察から構造形成の時間発展を追跡し、時間分割赤外分光法や熱分析、電子スピン共鳴法、核磁気共鳴法による素反応の追跡を行うことで、構造形成メカニズムに関わる

構造と化学的要因との相関を明らかにする。

種々のアクリルモノマー誘導体と両末端重合性基を有するテレケリック高分子(ポリジメチルシロキサン)を用い、これらのラジカル重合の進行に伴い相分離が進行する過程を、上述したリアルタイム測定を行う。得られる散乱プロファイルの時間発展から構造形成メカニズム解析を行い、他の時間分解測定から反応機構の解析を行う。

4. 研究成果

重合性官能基を両末端にもつテレケリック高分子であるポリジメチルシロキサンジアカリレート(PDMS-DA)とラジカル重合性モノマー(ジメチルアクリルアミド(DMAA)、重水素化スチレン、メタクリル酸メチル)のラジカル共重合で形成されるメソスコピックネットワーク構造の形成過程を、小角 X 線散乱、中性子散乱、赤外分光法によって観察し、反応進行度と構造形成の相関について調べた。いずれも反応前の初期状態は、均一に混合した状態であったが、反応が進行するに伴い、相分離が進行した。テレケリック高分子とここに述べたモノマーとの反応性比には顕著な違いがない系であり、共重合反応はランダムに進行していることを時間分割赤外分光法により明らかにした。また反応の系を通常のラジカル重合とリビング重合系に分けて行ったが、最終構造にあたる影響は小さいことが明らかとなった。リビング重合系を用いたことで、反応を途中で止めることが可能(UV 照射をやめる、あるいは温度を低下させる)であり、反応率と重合過程の構造変化を追従できた。反応率の低い領域では、ランダム二相系の相分離構造であったものが、反応率がある閾値を超えると、相分離構造にテレケリック高分子の分子量に関係する大きさの周期性が現れることが明らかとなった。本研究において、相分離構造形成と各反応成分の反応率の時間発展について検討し、反応物濃度の時間変化、モノマー濃度の時間変化を定量し、相分離構造のモデルを想定した上で構造解析を行った。構造形成に重要な因子である、系全体の反応率についての知見を得ることができた。

さらに、各種親水性モノマー(2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルピロリドン、ジメチルアクリルアミド、*N*-イソプロピルアクリルアミド)と PDMS-DA とのラジカル共重合により形成されるネットワーク構造について、その構造の形成過程と形成構造の大きさの相関について明らかにするため、様々な角度から検討を行った。特にモノマーと PDMS-DA との重合反応性すなわちモノマー反応性によって形成する構造が分類できることがわかった。メソスコピックな相分離構造を有する透明ゲルを構築するには、互いの

モノマー反応性比が等しい（1に近い値）ことが必要であり、それ以外は巨視的な相分離を起こす。相分離構造は互いのモノマー反応性比の大小関係にも依存し、マクロ相分離を起こす機構に違いがあることを見出した。さらに透明なゲルを形成する場合（微視的な相分離構造を有する）には、重合反応速度はあまり関係がなく、概して類似の構造を形成することがわかった。構造の大きさはPDMS-DAの分子量と親水性モノマーの連続的に結合したシーケンス長によって支配される。また重合と同時に三次元架橋構造が構築されるため、相分離構造の粗大化が阻害されたと考えられる。

より詳細な相分離構造の解析のため、X線コントラスト変調法を考案した。ゲルの極性溶媒中（膨潤ゲル）における相分離状態の構造解析を行った。PDMS-DAとDMAAの二成分の高分子成分からなる透明ゲルが、親水性ドメインのみが極性溶媒を吸収するため、各ドメインのコントラストを変調できることを利用する。その結果、親水性ドメインが単純な均一相ではなく二成分以上の不均一構造であることが明確になった。即ち疎水性ドメインであるPDMS領域と親水性ドメインのPDMAAドメインの間の界面近傍に溶媒和しないPDMAAの薄いスキン層が形成されていることが明らかとなった。このような構造は含水状態での親水性ドメインの物質透過挙動などの物性値に影響を与えること、また、試料の力学物性にも影響を与え、機能性評価において新たな考慮すべきパラメーターを与えるものである。これらの詳細な構造解析によって、新規機能性材料の開発の助けとなるものとなる。

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）

〔雑誌論文〕（計1件）

- 1) Guanghai Cui, Satoshi Ohya, Taito Matsutani, Shusaku Nagano, Tomoki Dohi, Shiyuko Nakamura, Shinichi Sakurai, Tsukasa Miyazaki, Katsuhiko Yamamoto Perpendicular Orientation of Sub-10 nm Channels in Polystyrene-*b*-Poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Oligomers Blend Thin Films, Nanoscale, 審査有, in press 2013.

〔学会発表〕（計12件）

- 1) 小島 弘貴, 深谷 周平, 伊藤 恵利, 山本 勝宏, 両末端重合性基を有するテレケリック高分子のラジカル重合反応による相分離構造, 第133回東海高分子研究会講演会, 2010.9.3-4, 西浦温泉ホテル たつき

- 2) 深谷 周平, 山本 勝宏, 伊藤 恵利; 重合性テレケリック高分子/モノマー系のラジカル共重合により誘起される相分離構造, 第59回高分子討論会 2010.9.15-17, 北海道大学
- 3) 小島弘貴, 深谷周平, 伊藤恵利, 山本勝宏; テレケリックポリマーとモノマーのラジカル共重合反応に誘起される相分離構造, 第60回高分子年次大会 2011.5.25-27, 2011 大阪国際会議場
- 4) 小島弘貴, 深谷周平, 伊藤恵利, 山本勝宏; テレケリックポリマーとモノマーのラジカル共重合反応に誘起される相分離構造, 第60回高分子討論会 2011.9.28-30, 岡山大学 津島キャンパス
- 5) 山本勝宏, 森友香, 伊藤恵利; 両末端重合性ポリジメチルシロキサンとジメチルアクリルアミドの共重合により形成される相分離構造, 第29回PFシンポジウム, 2012.3.15-16, 2012 つくば国際会議場
- 6) 森友香, 伊藤恵利, 山本勝宏, 秋葉勇; 小角 X 線散乱コントラスト変調法によるPDMS-*l*-PDMAA 共重合体中の不均一ナノ構造解析, 第138回東海高分子研究会講演会, 2012.8.31-9.1, 三重
- 7) 森友香, 伊藤恵利, 山本勝宏, 秋葉勇; X線コントラスト変調法によるPDMS-*l*-PDMAA 共重合体中の親水ドメインの不均一構造解析, 第61回高分子討論会, 2012.9.19-21, 名古屋工業大学
- 8) Yuka Mori, Eri Ito, Katsuhiko Yamamoto; Phase Separated Structure of Poly(dimethyl siloxane)-*l*-poly(dimethyl acrylamide) Network Gel in Mixture of Water/Methanol Analyzed by X-ray Contrast Variation, 9th International Gel Symposium - Gelsympo 2012, 2012.10.9-12, Tsukuba
- 9) 森友香, 伊藤恵利, 山本勝宏; 重合性テレケリックポリジメチルシロキサンと親水性モノマーのラジカル共重合により形成するゲルの相分離構造解析, 第56回日本学術会議材料工学連合講演会, 2012.10.29-30, 京都テルサ
- 10) 森友香, 伊藤恵利, 山本勝宏, 秋葉勇; 小角散乱 X 線コントラスト変調法によるPDMS-*l*-PDMAA 共重合体中の不均一ナノ構造解析, 中部化学関係学協会連合秋季大会, 2012.11.10-11, 名古屋工業大学

11) Yuka Mori, Eri Ito, Katsuhiko Yamamoto;
Phase Separated Structure of Poly(dimethyl
siloxane)-l-poly(dimethyl acrylamide)
Network Gel in Mixture of Water/Methanol
Revealed by X-ray Contrast Variation,
SAS2012 International Conference
Small-Angle Scattering, 2012.11.18-23,
Sydney, Australia

12) 森 友香, 伊藤 恵利, 山本 勝宏, 秋葉
勇; 重合性テレケリックポリジメチルシ
ロキサンと親水性モノマーの共重合体が
形成するハイドロゲルの相分離構造解析,
第一回物構研サイエンスフェスタ,
2013.3.14-15, つくば国際会議場

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等
<http://yamamotolab.web.nitech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本勝宏 (YAMAMOTO KATSUHIRO)
名古屋工業大学・工学研究科・准教授
研究者番号 : 30314082

(2) 研究分担者

該当なし ()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

該当なし ()

研究者番号 :