

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：32702

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24810027

研究課題名(和文)自己解重合部位を有するブロック共重合体を用いたナノ構造創出

研究課題名(英文) Synthesis of Block Copolymer with Self-immolative Block and Development of nano-structure

研究代表者

石田 良仁 (Ishida, Yoshihto)

神奈川大学・工学部・助手

研究者番号：90635137

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円、(間接経費) 660,000円

研究成果の概要(和文)：数十ナノメートルの周期で規則的な自己組織化構造を形成することのできるブロック共重合体の一方に、光により自発的に分解する部位を導入した新規ブロック共重合体を合成した。目的とするブロック共重合体の合成は縮合反応による末端修飾芳香族ポリウレタンの合成とそのポリウレタン末端からの原子移動ラジカル重合(ATRP)によるポリメチルメタクリレート(PMMA)の導入によって行った。得られたブロック共重合体に紫外線(365 nm)を照射することにより、芳香族ポリウレタンの末端からポリマーの分解が起こり、ポリウレタン成分のみが選択的に分解し、PMMAのみが優先的に残存したことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Block copolymer can form well-ordered self-assembled structure with tens of nanometer length scale, which can apply creation of nanostructure object. In this study, Novel block copolymer with a self-immolative moiety, that one block can decompose by light, was synthesized. The block copolymer was prepared by the polycondensation of end-functionalized polyurethane and atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate by using the polyurethane as an initiator. Only polyurethane moiety was decomposed by 365 nm UV light irradiation and poly(methyl methacrylate) moiety was selectively remained. On the other hand, both of polyurethane and poly(methyl methacrylate) was decomposed by UV light irradiation of 250-400 nm.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：ナノ構造科学

キーワード：ブロック共重合体 自己解重合 光分解 重縮合 原子移動ラジカル重合

1. 研究開始当初の背景

ブロック共重合体は二本のポリマー鎖が末端において共有結合で繋がった構造からなり、異種のポリマー間に働く斥力相互作用に基づき、分子の大きさに対応する数十ナノメートルの周期で明確なマイクロ相分離構造を形成する。このような相分離構造を形成するブロック共重合体の一方のポリマー成分をドライエッチング法やウェットエッチング法などで除くことにより、ナノメートルスケールの構造体を作製することができるが、複雑な構造の構築には至っていない。より複雑な構造を構築するためには、光などの位置選択的に与えることができる外部刺激により分解除去できる成分をポリマー中に導入することが必要であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、外部刺激によって自発的に解重合反応が進行する部位をブロック共重合体に導入することで、自己組織化により得られる周期数十ナノメートルのマイクロ相分離構造から一方のセグメントを選択的に除去し、明確なナノ構造を構築することを目的とする。この自己組織化分子はポリマー末端に結合している保護基を任意の外部刺激により脱保護することで、脱保護されたポリマー末端から一方のポリマーセグメントの自己解重合反応が連鎖的に進行することが特徴的である。このポリマーを用いることにより、近年注目を集めているブロック共重合体リソグラフィ材料において、自己組織化構造の基板への転写をより簡便かつ高効率で達成できる。

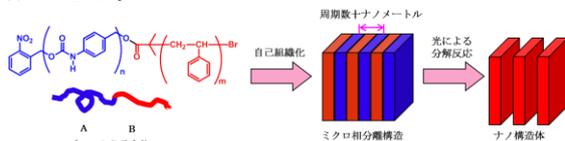


図1. 自己分解性ブロック共重合体

3. 研究の方法

(1) 目的とするブロック共重合体の構造式と予想される光化学反応による分解反応を図1に示した。光などの外部刺激により分解するポリマーとして、芳香族ポリウレタン骨格からなるポリマーを選択した。このポリマーの末端には光により分解する *o*-ニトロベンジル基を導入しており、末端の保護基の分解を起点として主鎖のポリウレタンの分解が起こると期待される。また、光により分解しない成分としては、光の透過性が高く光化学反応を阻害しないポリマーであるポリメチルメタクリレート (PMMA) を選択した。目的とするポリマーの合成は、①AB型モノマーの縮合反応によりポリウレタンを合成、②その後高分子反応によるポリマー末端への原子移動ラジカル重合の開始剤となるアルキルブロミドの導入、③末端修飾ポリウレタンを開始剤としたメチルメタクリレート (MMA) の

原子移動ラジカル重合によるブロック共重合体の合成、の3段階の反応により行った。

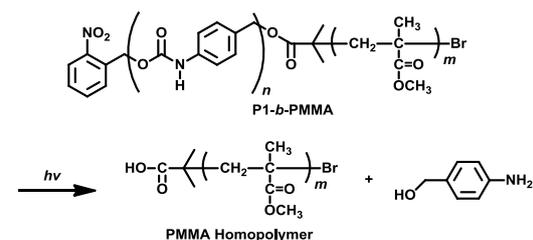


図2. 目的とする自己分解性ブロック共重合体の構造式

(2) 得られたブロック共重合体に対して UV 光を照射し、ポリマーの光に対する応答性について検討を行った。照射する光としては波長が 365nm と 250~400nm の2種類を用いた。光照射後のポリマーの構造解析は体積排除クロマトグラフィー (SEC) や赤外吸収 (FT-IR) スペクトル測定により行った。

4. 研究成果

(1) 始めに、ポリウレタンの合成法を確立するために、末端に光分解性の無い官能基を導入した安定なポリウレタン合成を行った。ポリウレタンの合成はスズ触媒存在下、DMSO 溶液中、フェニル 4-(ヒドロキシメチル)フェニル)カーバメート (1) の縮合反応により行った。その後反応混合物中に 4-フェニル-1-ブタノールを加えることで末端を光反応性の無い 4-フェニル-1-ブチル基で保護した P1 を得た。様々な触媒量 (5~10 mol%)、溶液濃度 (4~8 mol/L)、反応温度 (90~130 °C)、反応時間 (0.25~15 h) において同様の反応を行い、得られたポリマーの分子量を SEC により評価することで最も高分子量体得られる反応条件の検討を行った。

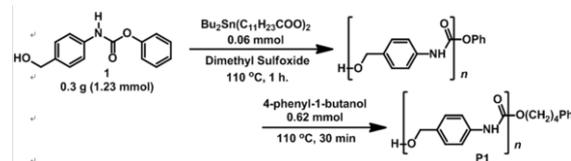


図3. ポリウレタン P1 の合成

重合反応が1時間の時に最も得られるポリマーの分子量が高くなり、それ以降ポリマーの分子量が減少する傾向が見られた。これは反応時間が短いと重縮合反応が十分進行しない一方で、反応時間が長くなると、生成したポリマーの主鎖ウレタン結合の加水分解が一部起きて分子量が低下しているためだと考えられる。同様の実験をその他の反応条件について行った結果、触媒量 5 mol%、溶液濃度が 4 mol/L、反応温度 110 °C、反応時間 1 h の条件において数平均分子量 4480、分子量分散度 1.80 と最も高分子量体のポリマーを得ることに成功した。そこで、本研究では以後上記の条件において末端に光分解性基を導入したポリマーを合成することとした。

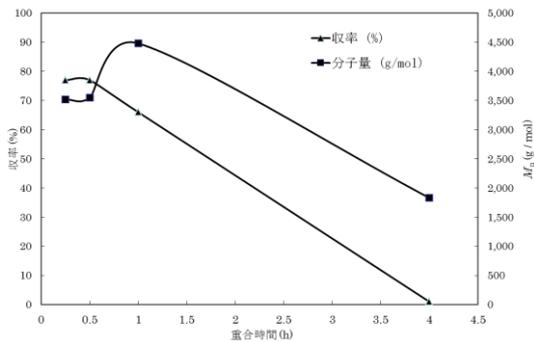


図 4. ポリウレタン合成時の反応時間と分子重量・収率との関係

(2) 次に、(1)において最適化した方法を用いて、末端に光分解性の *o*-ニトロベンジル基を有するポリウレタン **P2** の合成を行った。得られたポリマーの数平均分子量は 5,200 であり、分子量分散度は 1.18 であった。

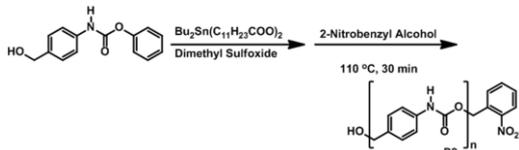


図 5. ポリウレタン **P2** の合成

得られたポリマーの末端に光分解性の *o*-ニトロベンジル基が導入されているかを明らかにするために FT-IR スペクトルの測定を行ったところ、 1449cm^{-1} にニトロ基の NO_2 伸縮振動が見られたことから、ポリマー中に *o*-ニトロベンジル基が導入されていることが示唆された。さらにポリマーの末端構造をより詳細に調べるためにポリマーの MALDI-ToF-MS スペクトルの測定を行った。MALDI-ToF-MS スペクトルからはモノマーの繰り返しユニットに対応する 149.08 Da 毎にピークが見られた。また、メインピークとして末端にニトロ基を有する 6 量体のカリウム付加体に基づく 1086.38 Da にピークが見られ、これは理論値 (1086.29 Da) と非常に良い一致を示したことから、目的とする末端に *o*-ニトロベンジル基を有するポリウレタンが主生成物として得られたことが分かった。その一方で末端がフェニル基である 6 量体やそれが加水分解することにより生成する COOH 末端を有するポリマー、更にこれが脱炭酸することにより得られる NH_2 末端を有するポリマーが強度は弱いながらもそれぞれ見られた。このことから、目的とする末端に光分解性基を導入したポリマーの合成には成功したが、光分解性を有さないポリマーも少量ながら含まれるため、更に末端への光分解性基の導入率をより高くする必要があると考えられる。

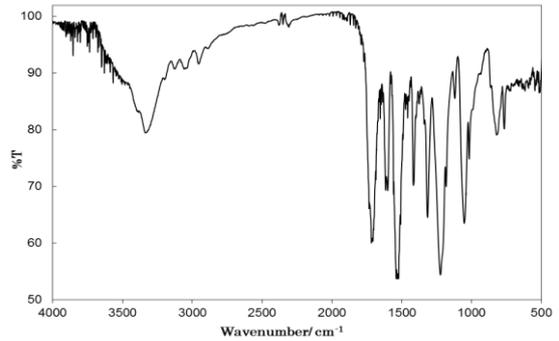


図 6. ポリウレタン **P2** の FT-IR スペクトル

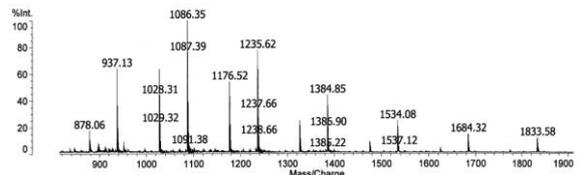


図 7. **P2** の MALDI-ToF-MS スペクトル

(3) 末端に原子移動ラジカル重合 (ATRP) 開始基を有するポリマーの合成は 2 種類の方法により検討を行った。その一つは得られた **P2** の末端ヒドロキシル基に対してブロマイソブromo 酪酸を作用させる高分子反応であったが、末端に ATRP 開始部位を導入することはできず、収率も非常に低かった。そこで、ポリウレタンの重合時に末端封止剤として ATRP 開始基を有するモノマー **2** を加えることで光分解性基、ATRP 開始基を両方とも有するポリマー **P3** の合成を行った。

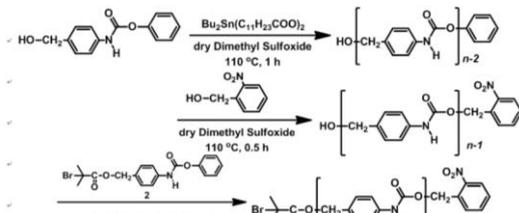


図 8. ポリウレタン **P3** の合成

反応条件は **P2** の合成と同様の条件で行い、数平均分子量 4200、分子量分散度 1.60 のポリマーを得ることができた。得られたポリマーの末端構造を詳細に調べるために MALDI-ToF-MS スペクトル測定を行ったところ、 1235.15 , 1237.14 Da に目的とする ATRP 開始末端と *o*-ニトロベンジル基が導入されたポリウレタン 7 量体に対応するピークがメインピークとして見られた。このことから、目的とする **P3** が主生成物として得られたことが分かったが、末端を有さない環状のポリウレタンに基づくピークも見られたことから、今後反応条件の更なる検討が必要であると考えられる。

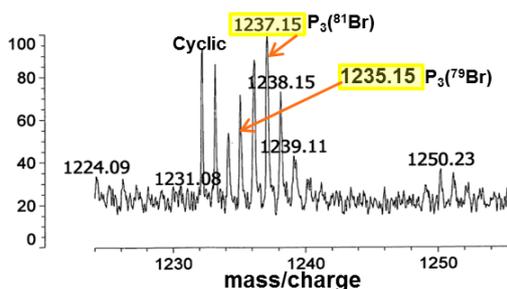


図 9. P3 の MALDI-ToF-MS スペクトル

(4) 得られた光分解性の P3 を開始剤として MMA との ATRP を行った。DMSO 溶媒中 $[M]_0 : [P3]_0 : [CuBr]_0 : [lig]_0 = 132 : 1 : 1 : 1$ の条件で重合反応を行った。精製はメタノールに対して再沈殿することにより行い、収率 22% で目的とする P3-*b*-PMMA が得られた。IR スペクトルにおいては新たに 1735cm^{-1} にエステルの C=O に基づくピークが見られたことからポリマー中に PMMA が含まれていることが分かった。また $^1\text{H-NMR}$ スペクトルからも 3.7ppm に PMMA のメチルエステルに基づくピークが得られた。ポリマーの分子量を SEC により測定したところ、数平均分子量 12300、分子量分散度 1.82 であり原料である P3 と比較して分子量が高分子両側にシフトしていることから目的とする P3-*b*-PMMA が得られたことが分かった。

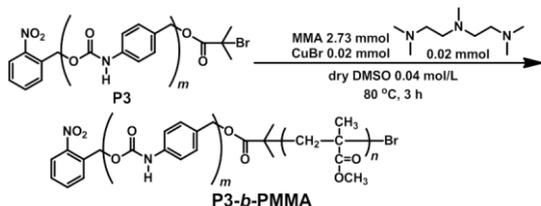


図 10. P3-*b*-PMMA の合成

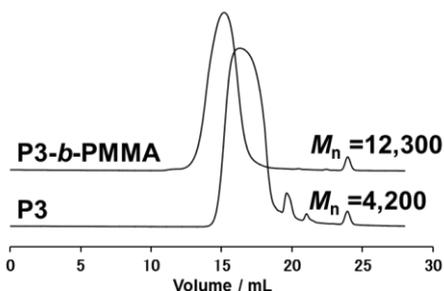


図 11. P3 と P3-*b*-PMMA の SEC クロマトグラム

(5) 得られた P3-*b*-PMMA の溶液中での光反応挙動を調べるために、P3-*b*-PMMA の 5.0×10^{-4} g/L の THF 溶液を作製し、光照射時間と SEC クロマトグラムとの関係を調べた。光源には波長 365 nm の超高圧水銀灯 (UV カットレンズ 330 nm 使用) を用いた。その結果得られた P3-*b*-PMMA の SEC クロマトグラムを図 12 に示した。この結果から、光照射 0 時間のとき、数平均分子量が 12,300 である一方、24 時間

後には 7,260 となり、光照射前より約 5000 小さくなった。この減少量は P3 の分子量 4200 と比較的良い一致を示しており、光照射により P3 の成分のみの分解反応が選択的に進行していることが示唆された。

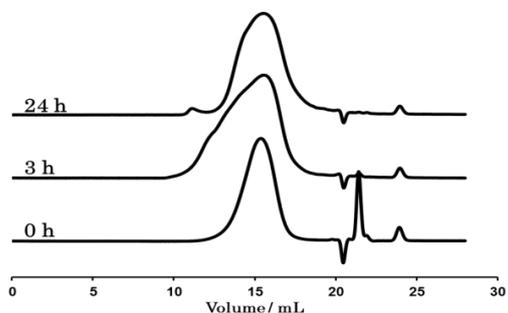


図 12. P3-*b*-PMMA の SEC クロマトグラムの UV 光 (365 nm) 照射時間による変化

同様の実験を波長 250~380nm (キノンランプ) の光を照射することによって行った。その結果得られた P3-*b*-PMMA の GPC クロマトグラムを図 13 に示した。この結果から、光照射前より 12 および 24 時間の時にピークが低分子側に移動していることが見られた。また、光照射 0 時間の時、数平均分子量が 11,150 だったが、24 時間後には 320 となり PMMA を含めたすべての高分子が分解していることがわかった。

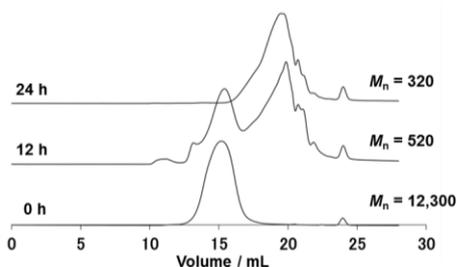


図 13. P3-*b*-PMMA の SEC クロマトグラムの UV 光 (250-380 nm) 照射時間による変化

これらの結果から、P3-*b*-PMMA は照射する光の波長に伴い、2 種類の異なる分解挙動を示すと考えられる。365nm の光を照射した場合、末端の *o*-ニトロベンジル基の脱保護反応が進行し、これにより、高分子末端からのポリウレタン分解反応が進行すると考えられ、もう一方の PMMA は光により分解せずにそのまま残存する、つまり、目的とするポリウレタン部位のみの選択的な分解が起こったことが示唆された。その一方で、250~400nm の光をした場合は、PMMA 自体の光分解も同時に起こり、さらに、ポリウレタン自体の光分解反応も 365nm 照射の時よりも迅速に進行していることが分かった。これは、芳香族ポリウレタンに対する短波長の光照射により光フリース転位が進行し、この部分もポリウレタンの分解反応の起点として働いたためであると考えられる。

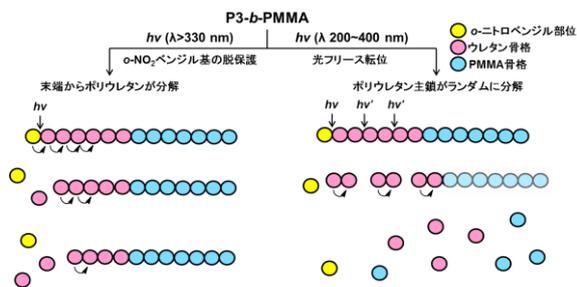


図 14. 予想される P3-*b*-PMMA の光分解機構

()

研究者番号：

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 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 良仁 (Ishida, Yoshihito)

神奈川大学・工学部・助手

研究者番号：90635137

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者