

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：14501

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24102009

研究課題名(和文)元素ブロック高分子材料の表面・積層界面構造制御と物性評価

研究課題名(英文)Properties and Structural Control of Surface/Interface of Polymeric Materials based on Element-blocks

研究代表者

西野 孝(Nishino, Takashi)

神戸大学・工学研究科・教授

研究者番号：40180624

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,100,000円

研究成果の概要(和文)：「元素ブロック」を対象として、所望の機能を発現する表面・階層界面制御する手法ならびに解析法の開拓を目指した。元素ブロックとしてはフッ素、硫黄、ケイ素を取り上げ、具体的には、1) フッ素を含有させることによる、高撥水・高接着性高分子表面の創製、2) 硫黄を含有する高分子量・高弾性率・高撥水性ポリチオフェン、3) 側鎖にシロキサン鎖を導入した高伸度・高伝導性ポリチオフェン、4) ポリ-オレフィンのポリシランを用いた接着機構と界面解析に取り組んだ。その結果、表面・界面物性、力学物性、電気伝導性に新たな知見が得られた。また、原理を異にする多種の解析法を駆使し、表面・界面解析に新たな手法の導入に成功した。

研究成果の概要(英文)：Properties and structural control of surface/interface, mechanical properties, conductivity of various polymer based on element-blocks were investigated. As an element-block, fluorine, sulfur, silane were introduced into polymer in the main chain and/or side chains in this study. We could succeed to find peculiar outstanding novel properties as shown below:

1) Preparation of high water-repellent but high adhesive polymer surface with fluorine, 2) Preparation of high molecular weight, high modulus, high water repellent polythiophene, 3) Synthesis of high elongation, high conductive polythiophene, These polymer/ phenomena have not yet observed, which could be only achieved using polymeric materials based on element-blocks. In addition, many methods were employed to investigate 4) adhesion and polyolefin / polysilane interface. Polyolefin and polysilane are chemically quite different, but polysilane is a good adhesive to polyolefin, which was brought by thick interface (interphase).

研究分野：高分子物性

キーワード：界面・表面 高分子構造 高分子物性 接着 ゴム弾性 結晶弾性率 元素ブロック高分子 撥水

1. 研究開始当初の背景

炭素、水素を中心とした一般の高分子に比較して、元素ブロック高分子においては異種結合、周期表上の多彩なヘテロ原子を活用することで、特異な物性の発現が期待できる。しかしながら、元素ブロック高分子に関する構造・物性はこれまでほとんど探求された例がなく、本研究では全く未知の新領域の開拓に資することを目指した。元素ブロック高分子を用いた積層デバイス、複合材料においては界面の構造と物性の理解が不可欠となる。そこで A01 ~ A04 の計画班、公募班との密接な連携のもと、そこで得られた元素ブロック高分子について表面と積層界面の構造制御を試みると共に、各種物性評価を通して元素ブロック高分子の構造・物性の相関を明らかにすることを目標とした。

2. 研究の目的

本研究では高分子構造中に多角的に結合させて得られる「元素ブロック高分子」の表面・界面物性と高次構造の評価と相関の解明を試みると共に、力学物性、電気物性、熱物性との相関を明らかにすることを企画した。元素としてはフッ素、硫黄、ケイ素を取り上げ、

1) フッ素を含有させることによる、高撥水・高接着性高分子表面の創製

2) 硫黄を含有する高分子量・高弾性率・高撥水性ポリチオフェンの作製

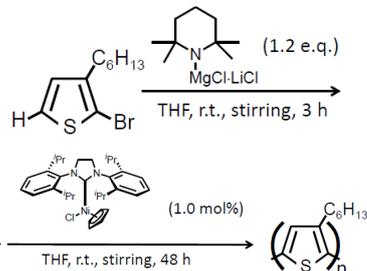
3) 側鎖にシロキサン鎖を導入した高伸度・高伝導性ポリチオフェンの合成

4) ポリ- $\alpha$ -オレフィンのポリシランを用いた接着機構と界面解析に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 元素ブロック高分子の合成

一例として、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)は、次のスキームで合成した。



従来の酸化重合などと比較して、ここで得られた P3HT は head-to-tail 率が高く (>99%)、また高分子量 (~80 万) であることを特徴とする。また、側鎖にジメチルシロキサン基を有するポリチオフェンも同様の手法で合成した。含フッ素側鎖を含むメタクリレート系三元共重合体は、定法ラジカル重合により合成した。

ポリシラン(大阪ガスケミカル(株)), ポリオレフィン(住友化学(株))などは市販品を用いた。

(2) 構造, 物性評価

元素ブロック高分子のキャラクタリゼーションには、赤外線分光分析, 核磁気共鳴, 示差走査熱量分析, 熱重量分析, X線回折を用いた。表面・積層界面の制御と物性評価に当たっては、広角 X線回折, 微小角入射 X線回折, X線反射率, X線光電子分光, 動的接触角, 走査型プローブ顕微鏡, 高感度反射 IR, ナノラマン散乱等を駆使した。また, X線回折, X線反射率測定にあたっては平行して放射光(SPring-8)の利用を図った。

4. 研究成果

(1) フッ素を含有させることによる、高撥水・高接着性高分子表面の創製

高分子の撥水性と接着性には逆相関の関係が存在する。なかでも、含フッ素高分子は高い撥水性を示す一方で、接着性に乏しいことが知られている。一方、メタクリル骨格に含フッ素側鎖と適度な長さのエチレンオキシド側鎖(エチレンオキシドの重合度として 9-20)に同時に含有させ三元共重合体において、その表面は高い撥水性(接触角 > 90°)と高接着性という相反物性を同時に発現することを見出した(図1)。これはエチレンオキシド

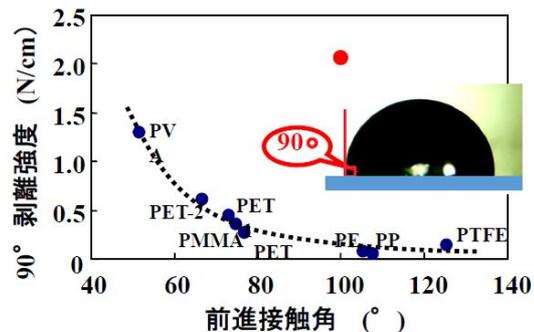


図1 90°剥離強度と水との接触角の関係

ド側鎖の有するエントロピー効果により発現された現象であることを明らかにした。

2) 硫黄を含有する高分子量・高弾性率・高撥水性ポリチオフェンの作製

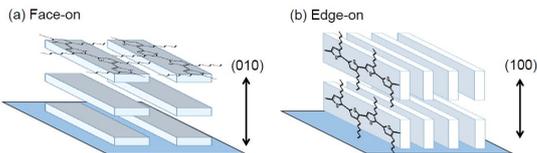
ポリチオフェンの骨格は見方を変えれば、図2に示すように、硫黄で分子内架橋されたポリアセチレンとみなすことができ、高い導電性だけでなく、高弾性率が期待できる。従来得られている P3HT の分子量が高々数万程度であるのに対し、分子量 80 万に達する P3HT では初めて自立膜を作製することができ、P3HT の力学物性の評価が可能となった。そこで、力学物性の極限值として結晶弾性率を取り上げ、X線回折法により測定を行った。その結果、分子鎖軸方向の結晶弾性率として



図2 ポリ(3-置換チオフェンの骨格構造)

P3HT に対して 73GPa, P3BT (側鎖がブチル基) に対して 100 GPa の値が得られた。これらの値はたとえばイソタクチックポリプロピレン(33 GPa), ポリエーテルエーテルケトン(57 GPa) よりも高く, ポリエチレンテレフタレート(108 GPa), チタン合金(107 GPa) と同程度の値である。さらに, 断面積を補正することで, 分子鎖 1 本を 1% 伸長するのに要する力で比較すると, 可撓性高分子として最高の値を示すポリエチレンよりも高くなった。したがって, 分子骨格より類推されるように, ポリチオフェンは導電性高分子としてだけでなく, 高弾性率材料としての側面を併せ持つことを明らかにした。

ポリチオフェンフィルムでは, 構造として, チオフェン環を基板に水平に配列する構造 (Face-on)(図 3a)) と垂直に配列する構造 (Edge-on)(図 3b)) が考えられ, 太陽電池利用では前者が, トランジスタ利用では後者の構造が有利とされている。これまでの



#### 報告

図3 ポリ(3-置換チオフェン)の配向構造

では主として Edge-on 構造が報告されてきたが, 高分子量の HT-P3HT では Face-on 構造(図 1b)) が優先になることを微小角入射 X 線回折の測定により見出した。

さらに, 同フィルム表面は, 図 4 に示したように, 高い撥水性を示した。つまり P3HT では, フッ素を利用せずとも, ポリテトラフルオロエチレンを凌駕する撥水性を示したことになる。これは硫黄を含む元素ブロックの存在により, 官能基間距離が隔てられることにより, 表面でエントロピーが増加することに基づいている。通常の表面自由エネルギーがエンタルピー支配であることにに対し, これまでの常識とは異なる表面物性の発現を見出した。

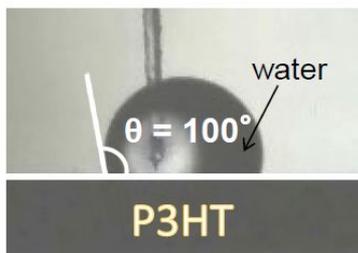


図4 P3HT上の水滴の接触角

3) 側鎖にシロキサン鎖を導入した高伸度・高伝導性ポリチオフェンの合成

2) ではポリチオフェンの側鎖が主としてヘキシル基を取り上げたが, これにジメチルシロキサン鎖を導入した(P3SiT)。その結果, 図

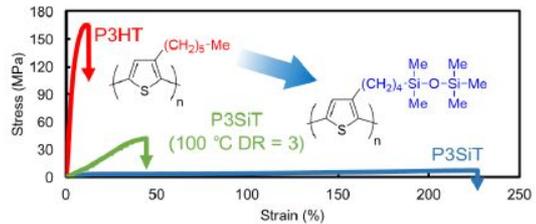
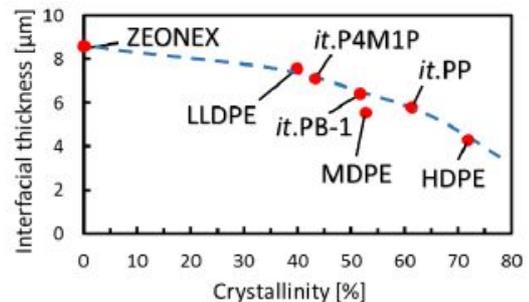


図5 P3HT, P3SiTの応力-ひずみ曲線

5 に示したように, 破断伸びが 200% 以上に至るまで大幅に上昇するとともに, 室温以下のガラス転移度を示すなど, エラストマーとしての性質を示すことを明らかにした。さらに, 同ポリマーは導電性も併せ持っており, 従来の P3HT の脆いという力学的な課題を克服すると共に, 新たに導電性と高伸度を併せ持つ元素ブロック高分子の創製に成功した。

4) ポリ- $\alpha$ -オレフィンのポリシランを用いた接着機構と界面解析

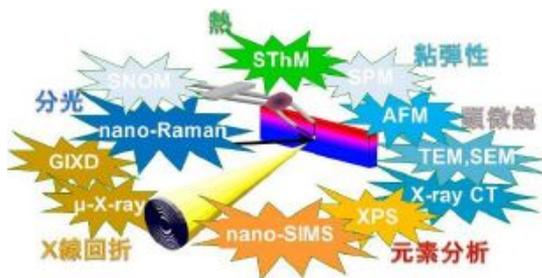
ポリエチレン, ポリプロピレンに代表されるポリ- $\alpha$ -オレフィン汎用高分子として多方面での利用が進められているが, 接着性に課題を有する。しかし, 化学構造からは親和性が期待できないにも関わらず, ポリシランはポリ- $\alpha$ -オレフィンに対して高い接着強度を示す。この機構解明のため, ポリシランとポリ- $\alpha$ -オレフィンとの接着界面をナノラマン散乱により解析した。その結果, 図 6 に示したように表面結晶化度の低下に伴い界面厚みが増加し, ポリ- $\alpha$ -オレフィンへのポリシランの拡散が接着性発現の



重要な要因となることを明らかにした。

図6 ポリ- $\alpha$ -オレフィンの表面結晶化度とポリシランとの界面厚

図の例ではナノラマン散乱を取り上げたが, 結晶性高分子の固体表面・界面の構造や物性を多種・多異原理の手法で系統的に比較することで, 固体表面・界面での現象を解明した(図 7)。これまで, 解析が困



難であった表面・界面における現象を解明した。さらに、「接着」の界面を考慮す

図 7 本研究で取り上げた多・異原理・観点からの界面構造・物性解析法

るには、2次元の界面ではなく、3次元的な層(interphase)の概念に基づいた議論が必要となることを提唱した。一連の研究成果が評価され、高分子学会 平成 26 年度高分子学会賞を受賞するに至った(2015/5/28)。

本新学術領域において、以上示した以外にも、菅原教授@早稲田大、中教授@京都工繊大、舟橋教授@香川大、大下教授@広島大、國武教授@熊本大、田中教授@九州大との共同研究を実施し、元素ブロック高分子の表面・積層界面評価について多くの成果を挙げた。

#### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 14 件)(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

1. Shen, J.; Fujita, K.; Matsumoto, T.; Hongo, C.; Misaki, M.; Ishida, K.; Mori, A.; Nishino, T., Mechanical, thermal and electrical properties of flexible polythiophene with disiloxane side chains" *Macromolecular Chemistry and Physics*, in press.(accepted on May 23, 2017) 【査読有】
2. Matsumoto, T.; Nishi, K.; Tamba, S.; Kotera, M.; Hongo, C.; Mori, A.; Nishino, T., Molecular Weight Effect on Surface and Bulk Structure of Poly(3-hexylthiophene) Thin Films, *Polymer*, **2017**, 119, 76-82. 【査読有】 10.1016/j.polymer.2017.05.027
3. Fujita, K.; Sumino, Y.; Ide, K.; Tamba, S.; Shono, K.; Shen, J.; Nishino, T.; Mori, A.\*; Yasuda, T. Synthesis of Poly(3-substituted thiophene)s of Remarkably High Solubility in Hydrocarbon via Nickel-Catalyzed Deprotonative Cross-Coupling Polycondensation, *Macromolecules* **2016**, 49, 1259-1269. 【査読有】 10.1021/acs.macromol.5b02524
4. Nishino, T.\*; Meguro, M.; Tokuda, K.; Ueda Y. Surface Structure to

Achieve the Surface Free Energy Lower Than 10 mJ/m<sup>2</sup>, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **2015**, 51, 243-247 (Special issue 1). 【査読有】 10.11618/adhesion.51.243

5. Tokuda, K.; Kawasaki, M.; Kotera, M.; Nishino, T.\* Highly Water Repellent but Highly Adhesive, Surface with Segregation of Poly(ethylene oxide) Side Chains, *Langmuir*, **2015**, 31, 209-214. 【査読有】 10.1021/la503781b
  6. Tokuda, K.; Noda, M.; Maruyama, T.; Kotera, M.; Nishino, T.\* A low-fouling polymer surface prepared by controlled segregation of poly(ethylene oxide) and its functionalization with biomolecules, *Polymer Journal*, **2015**, 47, 328-333. 【査読有】 10.1038/pj.2014.131
  7. Tamba, S.; Fuji, K.; Meguro, H.; Okamoto, S.; Tendo, T.; Komobuchi, R.; Nishino, T.; \*Mori, A. Synthesis of High-molecular-weight Head-to-tail-type Poly(3-substituted-thiophene)s by Cross-coupling Polycondensation with [CpNiCl(NHC)] as a Catalyst, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 281-283. 【査読有】 10.1246/cl.2013.281
  8. Shimomura, A.; Nishino, T.; \*Maruyama, T. Effective display of amino groups on substrate surfaces by simply dip-coating PMMA-based polymers and its application of DNA immobilization, *Langmuir*, **2013**, 29, 932-938. 【査読有】 10.1021/la303752x
  9. Kotera, M.; Urushihara, Y.; Izumo, D.; Nishino, T.; Interfacial structure of all-polyethylene laminate using scanning thermal microscope and nano-Raman spectroscopy, *Polymer*, **2012**, 53, 1966-1971. 【査読有】 10.1016/j.polymer.2012.02.038
  10. Kotera, M.; Urushihara, Y.; Izumo, D.; Nishino, T.; Interfacial structure of poly- $\alpha$ -olefin laminate by using scanning thermal microscope, *Thermochimica Acta*, **2012**, 531, 1-5. 【査読有】 10.1016/j.tca.2011.11.022
- (学会発表)(計 30 件)
1. 西野 孝, 高分子界面の構造と物性に関する X 線研究, 16-2 高分子学会講演

- 会, 東京工業大学蔵前会館(東京都), 2017.2.13
2. T.Nishino, Adhesion and Interphase of Polyolefins, Grobal Research Efforts on Engineering and Nanomaterials (GREEN 2016), Asian Society of Materials Research, Taipei Technical Convention Center, Taiwan (2016.12.24)
  3. 西野 孝, 環境調和型高分子の表面・界面制御と機能発現, 表面科学会 & 日本真空学会 関西支部合同セミナー, 京都大学 桂キャンパス 桂ホール (京都府) (2016.7.10)
  4. T.Nishino. Structure and Adhesion of Crystalline Polymer Interfaces Pacificchem. 2015, Hawaian Convention Center, Honolulu (USA)(2015.12.17)
  5. 西野 孝, 元素ブロック高分子の表面構造と物性, 日本学術振興会第 174 委員会セミナー, 京都大学品川オフィス(東京都) (2015.4.21)
  6. 西野 孝, 結晶性高分子表面・界面の構造と物性, 第 64 回高分子学会年次大会, 高分子学会, 札幌(北海道) (2015.5.28)
  7. 西野 孝, ポリマー材料の積層界面構造制御と機能発現, 第 23 回ポリマー材料フォーラム, 高分子学会, 奈良県新公会堂(奈良県) (2014.11.18)
  8. 西野 孝, 樹脂-金属界面の接着とその分析, 日本学術振興会 加工プロセスによる材料新機能発現 第 176 委員会, 第 23 回研究会 (2013.7.25) エッサム神田ホール(東京都)
  9. 西野 孝, 高撥水性かつ高接着性表面の創製, 第 43 回先端繊維素材研究委員会 公開ミニシンポジウム, 繊維学会 (2013.6.20) 京都大学化学研究所(京都府)
  10. 西野 孝, 高分子表面の機能化とキャラクタリゼーション, 日本分析化学会 高分子分析研究懇談会 高分子分析討論会 (2012.10.5) 名古屋中小企業振興会館(愛知県)

{図書}(計 3 件)

1. 東 信行, 松本章一, 西野 孝, 高分子科学-合成から物性まで- 第 5, 6 章, pp.147-226 (Total 246) 講談社, 東京(2016).

2. 西野 孝, 元素ブロック高分子を用いた高撥水かつ高接着性表面の創製, 元素ブロック高分子 -有機-無機ハイブリッド材用の新概念-, 第 7 章第 1 項, シーエムシー出版, 東京 pp.217-227 (Total 270 頁)(2015)
3. 西野 孝, 高性能高分子材料, 第 18 章第 11 節, “化学便覧 応用化学編” 第 7 版 丸善, 分担執筆, pp.1194-1203 (Total 1651 頁) (2014)

{産業財産権}

出願状況(計 2 件)

名称: 樹脂材料層の表面処理方法および樹脂材料  
 発明者: 長谷川剛一, 阿部俊夫, 高木清嘉, 西野 孝, 松本拓也, 宮垣 晶  
 権利者: 同上  
 種類: 特許  
 番号: 特願 2016-109228  
 出願年月日: 2016/5/31  
 国内外の別: 国内

名称: ポリプロピレン表面の防汚化方法  
 発明者: 丸山達生, 北畑 繁, 西野 孝  
 権利者: 同上  
 種類: 特許  
 番号: 特願 2016-51600  
 出願年月日: 2016/2/26  
 国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

{その他}

ホームページ  
<http://www2.kobe-u.ac.jp/~tnishino/cx4.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西野 孝 (NISHINO, Takashi)  
 神戸大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号: 40180624

(2) 研究分担者

松本 拓也 (MATSUMOTO, Takuya)  
 神戸大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号: 10418767  
 2016.4.1 ~ 2017.3.31

本郷 千鶴 (HONGO, Chizuru)  
 神戸大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号: 70758078  
 2012.8.1 ~ 2017.3.31

小寺 賢 (KOTERA, Masaru)  
 神戸大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80403301

2012.4.1～2014.3.31

(3)連携研究者  
該当なし

(4)研究協力者  
該当なし