

平成 21 年 4 月 3 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550119

研究課題名（和文） ハイパーブランチポリマー群の設計と次世代光学材料の創製

研究課題名（英文） Architecture of Hyperbranched Polymers and Construction of Next-Generation Optical Devices

研究代表者 石津 浩二 (ISHIZU KOJI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90016650

研究成果の概要： 19年度はハイパーブランチポリマーを用いた干渉を基本原理とするホログラム記録材料の創製またハイパーブランチコア-シェル型の複合微粒子の作製に成功した。20年度はハイパーブランチ構造でシリカや高分子粒子を被覆した光反応性カルバメート(DC)基をもつ無機・有機の微粒子(粒径=150~300nm)を合成し、それらのコロイド結晶を構築することに成功した。これらが発現する構造色についてその反射スペクトルから Bragg 反射で理論的に整理できることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：高分子合成

1. 研究開始当初の背景

我々は図に示す開始基と重合性基を併せもつイニマー：4-vinylbenzyl *N,N*-diethyldithiocarbamate (VBDC:1)がUV照射下、リビングラジカル重合機構でハイパーブランチ polystyrene (PS)を1段階で合成する技術確立した。また 2-(*N,N*-diethyldithiocarbamyl)ethyl methacrylate (DCEM)からはメタ

クリル酸エステル of ハイパーブランチポリマーが合成できる。既にこれらの製造法に関する特許は取得している (1. Ishizu Koji; Ozawa Masaaki; Tanaka Akihiro; Takemoto Hiroki; Yasui Kei. Hyper-branched polymer with good optical and thermal properties. PCT Int. Appl. (2006), 34pp; 2. Takemoto Hiroki; Ozawa

Masaaki; Tanaka Akihiro; Yasui Kei; Ishizu Koji. Hyper-branched polymers with good optical and thermal properties. PCT Int. Appl. (2007), 45pp). これらの静的 (SLS)および動的散乱 (DLS) による溶液物性を検討した結果、ハイパーブランチポリマー群は溶液中”single molecule”を形成し、分子鎖形態が球状の剛体球として振舞うことを明らかにした。球径は分子量に依存し 8~30 nm の範囲で簡単に制御できる。この性質は内部セグメント密度が極めて高いという多分岐構造が発現する高分子性であることを理論的にも確かめている。

2. 研究の目的

本研究ではハイパーブランチ構造を基盤とする 2 つの次世代光学・記録材料の開発に関する高分子ナノテクノロジーを展開することを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) 屈折率の異なる光重合性モノマーにハイパーブランチポリマーを溶解させ緑レーザーによる干渉縞で明部/暗部のストライプを形成させ、ここで光重合することで規則的屈折率分布パターンを構築する (記録書き込み)。そして 3 次元体積画像を赤レーザーで読み込むという光の干渉に起因するホログラム材料が創製されよう。
- (2) VBDC と divinylbenzene (DVB) のリビングラジカル乳化シード重合を UV 照射下で行いハイパーブランチゲルのシード微粒子 (粒子径: 100~300 nm) を合成する。この重合はリビングラジカル機構で進行するため微粒子は表面に光官能性基 diethyldithiocarbamate (DC) をもつ。次いで微粒子を methyl methacrylate (MMA) に含浸させ UV 照射下で MMA をグラフトさせコアシェル型ミクロスフェアを合成する (下図を参照)。この複合微粒子は PMMA 腕末端に DC 基をもつ高分子開始剤となる。我々は既に球構造のモルロジーをもつブロック共重合体の球ドメインを橋かけ反応で化学固定してコア

シェル型微粒子を合成する技術を確立している。さらにこの微粒子が溶液中最外殻鎖が重なる濃度 (C^*) で体心立方 (BCC) 格子を形成し、ポリマー濃度の増加とともに等方的に収縮して面心立方 (FCC) へと階層的に構造転移することを世界に先駆けて発見した。(K. Ishizu: *Prog. Polym. Sci.* 23, 1383, 1998)

この結果をもとに、ハイパーブランチゲルコアシェル開始剤を MMA または他のビニルモノマー中で格子構造をとらせた後 UV 照射し、微粒子自身から放射状にグラフトする秩序配列重合でフォトニック結晶を作製することを第 2 の目的とした。粒子径が 100~300 nm の微粒子を秩序配列した構築フィルムでは Bragg の反射・回折による構造色の発現も予想される。

4. 研究成果

- (1) メタクリレートハイパーブランチポリマー (HPEM: 屈折率 $n = 1.51$) を光重合性モノマー: UV3000 ($n = 1.59$) に溶解し、Nd:YVO₄ レーザーで励起する光増感剤 titanocene (1 wt% 添加) を加え 2 枚のガラス板に溶液を挟んで、この緑レーザーで生じた干渉縞部にサンプルを置き重合を開始してホログラムフィルムを作製した。3 次元体積画像に He-Ne レーザーを照射してホログラム記録を評価した。規則的屈折率分布パターンは照射 80 秒以内で形成され、回折効率もほぼ 100% と良好であった。我々の創製したホログラム材料は SONY: ブルーレイ (27GB, $\lambda = 405$ nm) の 80 倍の記録容量をもつ次々世代のメモリーデバイスへの有力材料であることを明らかにした。
- (2) VBDC と DVB のリビングラジカル乳化重合を UV 照射下で行い、ハイパーブランチゲルのシード微粒子を合成した。

この重合はリビングラジカル機構で進行するため、微粒子の表面は光官能性の DC 基をもつ。ついで MMA を光誘起 ATRP でグラフトさせ、コア-シェル型の複合微粒子を合成する技術を確立した。

- (3) シリカ (SiO₂: 粒径 = 20 nm)、スチレン (St)、VBDC、DVB および 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) の混合物を UV 照射下でラジカル乳化重合し、表面に DC 基をもつ SiO₂-橋かけポリスチレン (PS) ハイブリッド微粒子を合成した。さらに表面の DC 基から MMA をグラフトしブラシシェルからなる複合微粒子の作製方法を確立した。
- (4) MMA と VBDC のラジカル共重合を連鎖移動剤 (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPMS) の存在下で行い、光官能性シランカップリングポリマー (PFD) を合成した。SiO₂ (粒径 = 200nm) を PFD で処理し、PMMA ブラシからなるシリカハイブリッド微粒子を創製する技術を確立した。3・4 で合成した微粒子はフィラーとして MMA をマトリックスとするナノコンポジットに応用できることを明らかにした。またコロイド結晶を作製することができ構造色の観点からも優れた先端材料であるといえる。

t-Butyl methacrylate (BMA), ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) とのラジカル乳化重合から粒径分布の狭い単分散 PBMA 微粒子を合成した。次いで MA と VBDC によるシード重合で PBMA 粒子を被覆し、表面に DC 基を導入した光反応性微粒子 (粒径: 150- 300 nm) を作製した。さらに DC 基から MMA を ATRP 法でグラフトしたブラシ構造の微粒子も調整した。これら高分子微粒子のコロイド結晶を作製し、青-緑-赤を呈色する構造色フィ

ルムの反射スペクトルを測定し、格子構造との関連を議論した。

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 8 件)

- ① K. Ishizu, Y. Tokuno, D.H. Lee, S. Uchida, and M. Ozawa: (査読有) Synthesis of Silica Hybrid Nanoparticles Modified with Photofunctional Polymers and Construction of Colloidal Crystals: *J. Appl. Polym. Sci.* **112**(4), 2434-2440 (2009).
- ② K. Ishizu, D.H. Lee, Y. Tokuno, S. Uchida, and M. Ozawa: (査読有) Novel Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Brushes Encapsulated Silica Particles: *J. Appl. Polym. Sci.* **109**(6), 3968-3974 (2008).
- ③ K. Ishizu, S. Takano, T. Murakami, S. Uchida, and M. Ozawa: (査読有) Architecture of Rod Consisting of Hyperbranched Pendant Chains-Coil Block Copolymers by ATRP Approach: *J. Appl. Polym. Sci.* **109**(6), 3968-3974 (2008).
- ④ K. Ishizu, T. Murakami, and S. Uchida: (査読有) Effect of Branching Topology on Polymer Crystallinity: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **46**(14), 1525-1527 (2008).
- ⑤ T. Murakami, S. Uchida, and K. Ishizu: (査読有) Architecture of Hyperbranched Polymers Consisting of a Stearyl Methacrylate Sequence via a Living Radical Copolymerization: *J. Colloid Interface Sci.* **323**(2), 242-246 (2008).
- ⑥ 石津浩二 (査読有) リビングラジカル重合法によるハイパーブランチポリマー群の設計とナノ構造材料への展開: *日本ゴム協会誌* **81**(3), 105-111 (2008).

⑦ K. Ishizu, K. Ochi, Y. Tomita, K. Furushima, and K. Odoi: (査読有) A New Class of Holographic Recording Constructed by Hyperbranched Polymers Dispersed in Photopolymer Films: *Designed Monomers & Polymers* **9**(5), 403-411 (2007).

⑧ K. Ishizu, N. Kobayakawa, S. Takano, Y. Tokuno, and M. Ozawa: (査読有) Synthesis of Polymer Particles Possessing Radical Initiating Sites on Surface by Emulsion Copolymerization and Construction of Core-Shell Structures by Photoinduced ATRP Approach: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **45**(9), 1771-1777 (2007).

[学会発表] (計 16 件)

① 石津浩二: ナノ構造・ナノパターン高分子の設計とナノ機能材料への展開 高分子講演会 (東海) 機能性材料としての高分子の設計と構造制御 平成 20 年 12 月 19 日 岐阜大学

② 石津浩二: 分子構造: 08-4 ポリマーフロンティア 21 先端高分子材料を支える分析評価技術 平成 20 年 11 月 7 日 東京工業大学

③ K. Ishizu: Architecture of Hyper-branched Polymers by Living Radical Polymerization and Application for Holographic Recording: *The 2nd Japan-Korea Joint Seminar 2008 and International Symposium* November 5-7, 2008, Tokyo Institute of Technology

④ 村上拓哉、打田聖、石津浩二: 2008, 9 月 24 日 ブラシ骨格から成るナノ構造ポリマー設計と結晶性挙動: 第 57 回高分子討論会 1D04, 大阪市立大学、大阪

⑤ 徳野陽子、李東勲、打田聖、石津浩二、小沢雅昭: 2008, 9 月 24 日 シリカハイブリッド微粒子の設計とコロイド結晶作製: 第 57 回高分子討論会 2E05, 大阪市立大学

⑥ 李東勲、徳野陽子、打田聖、石津浩二、小

沢雅昭: 2008, 9 月 24 日 シリカ粒子内包ポリメタクリル酸メチルブラシの合成および特性づけ: 第 57 回高分子討論会 2E18, 2 大阪市立大学、大阪

⑦ 村上拓哉、打田聖、石津浩二: 2008, 5 月 24 日 ブラシ骨格からなるハイパーブランチポリマー設計と構造特性: 第 57 回高分子年次大会 593 (2pe023), パシフィコホテル、横浜

⑧ 高野聡士、打田聖、石津浩二: 2008, 5 月 24 日 ATRP によるハイパーブランチ構造を導入したタッドポールポリマーの設計: 第 57 回高分子年次大会 590 (2pf020), パシフィコホテル、横浜

⑨ 李東勲、徳野陽子、高野聡士、打田聖、石津浩二、小沢雅昭: 2008, 5 月 24 日

シリカ粒子を内包したポリメチルメタクリレートブラシの新規重合: 第 57 回高分子年次大会 427 (1pa025), パシフィコホテル、横浜

⑩ 徳野陽子、李東勲、打田聖、石津浩二、小沢雅昭: 2008, 5 月 24 日 有機-無機ハイブリッド微粒子の設計: 第 57 回高分子年次大会 428 (1pb026), パシフィコホテル、横浜

⑪ 石津浩二、小沢雅昭: 有機ナノ微粒子 (ハイパーブランチポリマー): 新機能性材料展 平成 20 年 2 月 13~15 日、東京ビックサイト

⑫ K. Ishizu: Architecture of Nanostructured and Nanopatterned Polymers: *Symposium of Advanced Materials* December 21, 2007, Industrial Research Institute, Hsinchu, Taiwan

⑬ K. Ishizu: Hyperbranched Polymers via a Living Radical Polymerization and Application for Holographic Recording: *2007 Symposium of Advanced Materials*, December 19~23 (2007), National Central University, Taiwan.

⑭ K. Ishizu: Architecture of Star-Block Copolymers Consisting of Triblock Arms via a

N,N-diethylthio- carbamate-Mediated Living Radical Photopolymerization and Application for Nanocomposites by Using as Fillers: 17th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XII) & IUPAC 3rd International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-III) October 17th-21 (2007), Shanghai, China.

⑮石津浩二: リビングラジカル重合によるハイパーブランチポリマーを基盤とするナノ構造ポリマー群の設計: 第45回高分子材料自由討論会(2007)平成19年6月10~12日、唐津シーサイドホテル

⑯石津浩二、小澤雅昭:有機ナノ微粒子(ハイパーブランチポリマー): 新機能性材料展平成19年4月25~28日、東京ビックサイト

[産業財産権]

○出願状況(計 7 件)

①竹本洋己、小澤雅昭、石津浩二

ハイパーブランチポリマー及びその製造方法: 新規PCT国際特許出願 国際出願番号: PCT/JP2007/067226, 国際出願日: 平成19年9月4日

②Hiroki Takemoto, Masaaki Ozawa, Koji Ishizu

Hyper-branched Polymer and Production Method Thereof: 台湾特許 台湾出願番号: 9612185、出願日: 平成19年6月15日

③石津浩二、小澤雅昭、竹本洋己

ハイパーブランチポリマー及びその製造方法; 新規日本特許出願 日本出願番号: 2008-522408, 国際出願日: 2007年6月13日、国際出願番号: PCT・JP2007/061904, 指定国移行日: 4月16日

④ Koji Ishizu, Masaaki Ozawa, Hiroki Takemoto

Hyper-branched Polymer and Process for

Producing the Same: PCT 出願国際特許 国際出願番号: PCT/JP2007/61904, 国際出願日: 平成19年6月13日

⑤ Koji Ishizu, Masaaki Ozawa, Akihiro Tanaka, Hiroki Takemoto, Kei Yasui

ハイパーブランチポリマー及びその製造方法: 米国特許出願公開 米国特許出願番号: 11/885,320, 出願日: 2007年5月2日、公開番号: US-2008-0139692, 公開日: 2008年6月12日

⑥Hiroki Takemoto, Masaaki Ozawa, Akihiro Tanaka, Kei Yasui, Koji Ishizu

Hyper-branched Polymer and Process for Producing the Same: 台湾特許 国際出願番号: 96117913、国際出願日: 平成19年5月18日

⑦Masaaki Ozawa, Akihiro Tanaka, Kei Yasui, Koji Ishizu

Hyper-branched Polymer and Process for Producing the Same: PCT 出願国際特許 国際出願番号: PCT/JP2007/060260, 国際出願日: 平成19年5月18日

○取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石津 浩二 (ISHIZU KOJI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 90016650

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし