

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24年 5月15日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550206

研究課題名（和文）

ゲスト分子の高秩序配向性フィルム作製を目指した立体規則性ポリマーの特性解明

研究課題名（英文） Physical properties of stereoregular polymers able to produce films having guest molecules distributed with highly regular orientation

研究代表者

板垣 秀幸（ITAGAKI HIDEYUKI）

静岡大学・教育学部・教授

研究者番号：10159824

研究成果の概要（和文）：シンジオタクチックポリスチレンは、ゲスト分子と結晶化し、結果的に、フィルム内にゲスト分子を三次元的に規則正しく配列させられる可能性があるが、ゲスト分子には制約があり、その制約限界が不明であった。本研究は、ゲル化を利用してゲスト分子の制限条件を見出したのが最大の成果で、機能性のある有機金属錯体をゲスト分子として導入する下地をつくり、更に、仮に分率が低くても、ゲスト分子の配向情報を偏光蛍光で確定する方法を確立した。

研究成果の概要（英文）：First we have succeeded in showing what kind of molecule can be co-crystallized with syndiotactic polystyrene (SPS) by making most of gelation conditions of SPS with a solvent, i.e., its molecular size and/or solubility parameter. Our conclusion will be useful for developing SPS films co-crystals with functional guest molecules such as metal coordination complex. Second, we have established the method for determining three-dimensional arrangements of fluorescent guest molecules even if the fraction of the guest is low. This method will be a powerful tool for invention of functional SPS films.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学、高分子・繊維材料

キーワード：結晶成長・シンジオタクチックポリスチレン・偏光蛍光・光物性・高分子構造/物性・ナノ材料・構造/機能材料・測定法開発

1. 研究開始当初の背景

シンジオタクチックポリスチレン（SPS）は80年代半ばに、出光興産の石原伸英博士によって初めて合成方法が発明された比較的新しい結晶性の材料ポリマーであるが、5種類の結

晶構造をもち、とりわけ δ 型・ ϵ 型結晶では、結晶なのに空隙があり、ゲスト分子を包接できる、という極めて特殊なポリマーである。特に、Salerno大・Guerra（伊）グループが、 ϵ 型結晶の発見（2007）や、ゲスト分子など

の包接結晶を配向する研究を精力的に行っていた。申請者は、物理ゲル解明に光プローブ法を適用する研究で先駆的立場にあったため、Guerra グループから協力を求められたのがこのプロジェクトの発端である。SPS δ 型結晶の空隙は $120\sim 160\text{\AA}^3$ なので包接できる機能性分子にサイズの制限がある。有機金属錯体などが万一ゲストとして包接できれば、機能性ゲスト分子をフィルムに高秩序で配列させることが可能であるが、これまでその報告例はなかった。また、SPS の代わりに側鎖基がもっと大きなシンジオタクチックポリマーで結晶化を行えば、SPS δ 型結晶より大きな空隙に、よりサイズの大きなゲスト分子を包接できる可能性が高いが、このような取り組みはなかった。一方、SPS はいくつかの有機溶媒とゲルを作製し、Charles Sadron 研究所・Guenet (仏) グループは、SPSのゲルでは、溶媒とポリマー・溶媒分子化合物を形成することを明らかにしていた。しかし、SPSゲルを形成する溶媒の種類は制限されていた。

2. 研究の目的

(1) SPSに高機能性ゲスト分子を包接させるためには、どの条件の分子なら共結晶が形成されるか、というゲスト分子になり得る特性限界を明確することを第Iの目的とした。その条件をもとに、機能を持ち、SPSと包接共結晶を作製しうるゲスト分子を探ることを最終目的とした。

(2) SPSではゲスト分子のサイズに限界があると思われるので、側鎖の嵩高いシンジオタクチックポリ (4-tert-ブチルスチレン)

(SPTBS) を用いて、ゲスト分子を包接した共結晶形成を試み、より大きなゲスト分子を高次配列する結晶フィルムの作製を目標とした。

(3) 機能性ゲスト分子の中には、含有量が低い方が、機能発現がより有効である場合も想定される。しかし、この場合には、例えば、

X線回折などでは、ゲスト分子の配向情報がない可能性がある。蛍光性分子のフィルム内の配向分布に有効であることを示してきた偏光蛍光角度分布 (PFR) 法をゲスト分子配向情報決定法としてさらに実用的に確立していくことを重要目的と位置づけた。

(4) 最終的には、機能性ゲスト分子をフィルム全体に配向させる方法を確立したいので、共結晶化過程自体の解明、作製条件による配向性の解明についても、WAXD・SAXS測定とPFR測定を組み合わせで明らかにしていきたいと考えた。

3. 研究の方法

(1) SPSと共結晶を形成できるゲスト分子の条件を明確にするための実験として、基本的に、各々の分子ごとに包接結晶を作製できるかを試すわけであるが、より系統的な取り組みを行いたいので、申請書にも記したように、ゲスト分子候補を溶媒分子とする物理ゲル化を試みた。この場合、L-メントールなど室温で固体であるかどうかは問わずに、 δ -empty型SPS結晶の空隙とされている $120\sim 160\text{\AA}^3$ の体積を基準に様々な極性の分子を試み、最終的に、SPSゲルを作製しうる (即ち、 2_1 -ヘリックス型SPS鎖間の空隙に入り込んでポリマー・溶媒分子化合物を形成する) 分子を系統的に調べ、どのような溶媒分子の物性がゲル化の条件なのかを決定することを試みた。さらに、その条件をもとに、機能を持ち、SPSと包接共結晶を作製しうるゲスト分子を探すために、金属イオンと錯形成可能な複素環化合物を系統的に調べることにした。

(2) SPTBSについてもまず、物理ゲル化できる溶媒分子を探す試みを行った。特に、n-アルキルベンゼン (アルキル鎖がメチルからペンタデシルまで) のゲル化の有無について系統的に取り組み、さらにSPTBSフィルムの結晶化と帰属を試みた。

(3) 偏光蛍光角度分布 (PFR) 法をより汎用化するために、蛍光性のゲスト分子 (ナフタレンやナフタレン誘導体) と SPS の共結晶 (包接型とインターカレート型) や、主鎖に蛍光性のフェニレン基を有するポリエチレンテレフタレート (PET) やポリブチレンテレフタレート (PBT) などの配向性フィルムを用いて、結晶化や配向化に伴う構造変化を PFR 法で測定する。

(4) 一軸延伸した SPS フィルムを分子サイズの大きなナフタレン、1,4-ジメチルナフタレン (14DMNP)、1,5-ジメチルナフタレン

(15DMNP) の高温での蒸気曝露や液体浸漬、あるいは予め SPS 作製した δ 包接結晶からゲスト交換するなどして、共結晶化過程自体を追跡することで、最終的には、機能性ゲスト分子をフィルム全体に配向させる方法を模索する。

4. 研究成果

(1) SPS と共結晶を形成できるゲスト分子を確定する方法として、ゲスト分子を溶媒として高温で SPS を溶解させ、冷却時にゲルができるかどうかを調べた。ゲルを形成している場合には、SPS は 2_1 -ヘリックス構造をとり、この SPS と溶媒分子がポリマー・溶媒分子化合物を形成していることが確認された。この方法でわかったことは以下の通りである。

① SPS と溶媒との相互作用を明確にいくために、アルキル鎖の長さが異なる n -アルキルベンゼン (アルキル炭素数を N とし NB

と省略) を溶媒とする SPS の溶液化を行い、冷却時にゲル化の有無・SEMによる組織観察・DSCによる相図作成・WAXD・SAXSおよびIR測定を行った。はじめに SPS が 10~20 重量%で溶媒が十分にある条件で系統的に調査した。3B (プロピル鎖) までは SPS はファイバー状のゲルを作製するが、アルキル鎖が長くなるにつれて組織も変化し、ラメラのない球晶型やラメラ型となった (図1)。具体的には、 $N=4\sim6$ で、SPS は 2_1 -ヘリックスコンフォメーションからなる γ 結晶となり、全体としてはペースト状を示す。また SEM ではラメラのない球晶構造が観測された。 $N=7$ 以上では、SPS は trans zigzag コンフォメーションからなる β 結晶となり、全体としてはシャーベット状を示す。また SEM ではラメラ構造が観測された。このことから、SPS 固体が溶解し、凝集する際に、分子サイズが小さく相溶性のいい NB (即ち 3B 以下) はポリマー・溶媒分子化合物を形成し、フィブリル構造が形成され、三次元ネットワークができるのに対して、少し分子サイズの大きい 4B~6B は、SPS 鎖間に留まるほどには小さくないために、冷却時には γ 型の再結晶を引き起こすことが結論づけられた。7B 以上では、SPS 鎖との相互作用も十分ではないため、SPS 鎖は独自に最安定な trans zigzag コンフォメーションを形成し、 β 型として再結晶するわけである。同じ測定を SPS 濃度が高いときに行うと、基本的に、溶媒が十分に SPS と作用しにくい条件では、

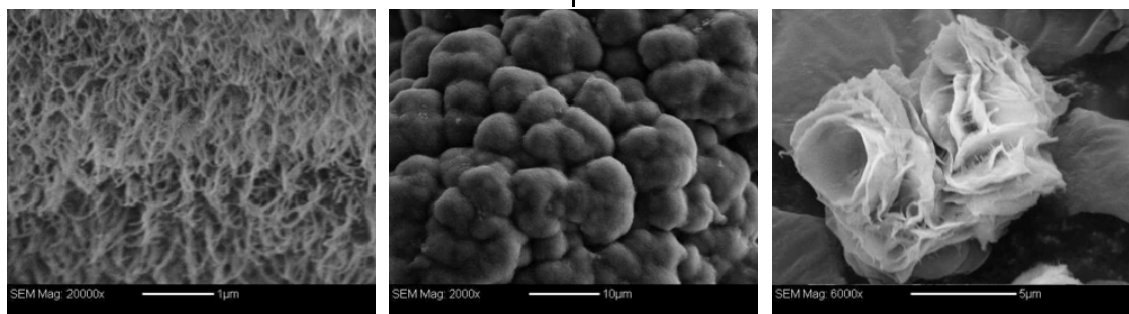


図1 SPS/3B (左)、SPS/4B (中央)、SPS/8B (右) の SEM 写真 (真空乾燥後)

例えば5 Bでもラメラ型の β 結晶が形成されるなど、首尾一貫した結果を得ることができた。

② 系統的な変化が①でわかったので、含窒素・含酸素などの複素芳香環を含む複素環化合物および様々な置換基を含む炭化水素芳香環を中心に、助成期間中に①も含めて55種類の化合物について、SPSのゲル化の有無を調べた。全てSEMによる組織観察・WAXDおよびIR測定を行い、内部構造の確認を行った。この結果を溶媒分子の分子サイズと溶解度パラメータで表現し、どの領域にある溶媒分子がゲルを形成できるかを明らかにした。図2に結果の一部を示す。分子サイズがSPSの δ 型結晶の空隙として考えられる最大値 160 \AA^3 を上回るものはゲル化できないし、相溶性が悪いものもゲル化できない。具体的には、Sma11が定義した溶解度パラメータでSPS δ 結晶は8.40だが、ゲル化可能な溶媒分子の溶解度パラメータは、8.7から11.5の間に収まった。分子サイズが 160 \AA^3 より小さくて、溶解度パラメータもこの間の値をとるのにラメラ型のモルフォロジーをとる溶媒およびSPSが不溶であった溶媒は、いずれも溶媒分子間で水素結合するなど、溶媒同士の相互作用が大きいものであった。このような結果から、SPSとゲル化する溶媒、即ち、ゲスト分子としてSPS δ 包接型結晶を生成しうる分子の条件を確定するに至った。

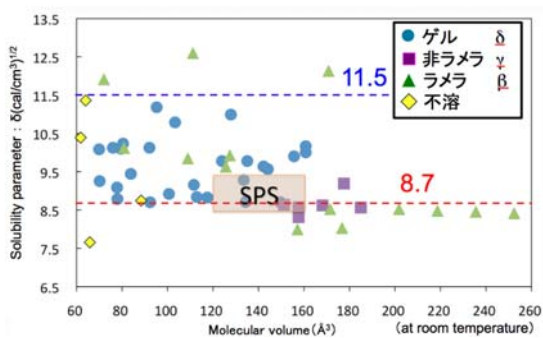


図2 溶媒分子の分子サイズと溶解度パラメータで示す、SPSのモルフォロジー

特に、ピリジン、ピペリジン、ピロリジンなど、金属イオンと錯形成可能な複素環化合物がSPS共結晶のゲスト分子になり得ることがわかり、今後の発展が期待できる。このように研究目的(1)を達成することができた。また、ゲル化によってSPS共結晶化が可能であることを探索する方法の有効性を示すことができた。いずれも重要な結果であり、現在アメリカ化学会の雑誌に投稿準備中である。(2)側鎖の嵩高いSPTBSを用いて、(1)の手法と同様に、溶媒に高温で溶かして溶液化し、冷却した際にゲル化するか再結晶するかを調べた。NBに関しては、6 Bまでゲル化することがわかり、SPTBS鎖間にSPSより大きな自由体積があることを明らかにできた。ただし、SPTBSの結晶化は結局成功せず、特に延伸による配向結晶化の試みが失敗し、大きなゲスト分子の包接した結晶を配向させる計画はSPTBSでは未完成である。

(3) PFR法で蛍光性ゲスト分子や蛍光性基の三次元配置決定し、この方法を汎用化する試みに関しては、以下の成果をあげることに成功した。

① インターカレート型SPS/1,4-dimethylnaphthalene (14DMNP)共結晶がフィルム全体に高次に配向したフィルムについて、14DMNP偏光蛍光強度のフィルムセット角度分布を測定する方法でゲスト分子14DMNPが共結晶中でどのような立体的な配置を取っているかを決定した。インターカレート型SPS/14DMNP共結晶のゲスト分子の配置まで確定したのはこの研究が初めてである。

② アタクチックポリスチレン (APS)、イソタクチックポリスチレン (IPS)とSPSについて、未延伸および延伸フィルムにナフタレン (NP)蒸気を曝露し、このNP分子がこれら三種類の非晶領域にどのように配向するかをPFR法で明らかにした。延伸した場合、

APS と IPS は延伸方向に垂直に NP 分子の長軸方向が配列するのに、SPS では、延伸方向に平行に配列する。この結果は、(4)の SPS の結晶化機構の解明にも有用となった。また、非晶領域の配向挙動の研究に有効であることもわかった。

③ 現在我々グループだけのオリジナルである PFR 法と WAXD データを比較することで主鎖に蛍光性基を有する芳香族ポリエステルである poly(ethylene terephthalate) (PET) や poly(butylene terephthalate) の延伸・アニールによる低温結晶化過程を調べ、フィルム全体に高次に蛍光性基が配向したフィルムの評価法を確実にし、さらに PET の結晶化過程を明らかにした。特に、ガラス転移温度付近でアニールすると、主鎖フェニレン基同士が延伸方向に垂直な方向に配列し、スメクチック型の配列を起こし、ここから結晶化が進む、という機構が、PET の基底状態ダイマー蛍光の配向蛍光強度の増大から明らかとなった。

(4) 一軸延伸した SPS フィルムとゲスト分子を共結晶化させ、結晶化過程の解明、結晶の配向、さらに光機能性分子との共結晶化などを行い、以下の成果を収めた。

① SPS δ -empty 結晶の空隙のほぼ最大値に対応する 161 \AA^3 をもつ 14DMNP と 1,5-ジメチルナフタレン (15DMNP) を特に詳細に調べた。両者のサイズは同じだが対称性が異なる。これらを溶媒にするとどちらもゲル化する。従って溶液化を経験すると、ともに SPS 鎖間に入り得る。ところが、一軸延伸した SPS フィルムを高温で蒸気曝露や液体浸漬しても共結晶化せずトランス準結晶どまりか、 β 結晶になってしまう。そこで予め作製した δ 包接結晶 (NP を使用) からゲスト交換すると 14DMNP はインターカレート型共結晶になるものの 15DMNP はゲストとして入り込むこと

ができなかった。このことは、SPS フィルムでは、未置換の NP 環部分のみが SPS 鎖間に入り込め、メチル基で置換された NP の六員環部分は入り込めないことを意味する。このような分子レベルの違いについても本プロジェクトは明確にすることができた。

② (3)②をさらに発展させて、分子サイズの大きな NP 自体の SPS との共結晶化過程を PFR・WAXD・SAXS で明らかにした。特に、高温での NP 蒸気曝露による SPS/NP 包接型共結晶化については、WAXD・SAXS の同時時間変化測定によって、トランス準結晶の生成時のサイズを維持したまま包接化することを初めて明らかにした。さらに NP を高温にして SPS フィルムを液体浸漬すると、包接結晶の 210 平面が、フィルム表面に平行配向する新事実も明らかにできた。

③ 機能性ゲスト分子を SPS と包接結晶にし、フィルム中に規則正しく配列させ、新規機能を発現させる、というのが、本プロジェクトの目標であり、ここまでの成果を基にプロトタイプの実験として、色素レーザーなどにも利用されてきたクマリン誘導体をゲスト分子とする SPS δ 包接結晶を作製し、しかも一軸延伸による配列化を行った。含有量の少ない欠点はあるものの、PFR 法と WAXD から、共結晶の配列化を明らかにすることができた。このことは、ゲスト機能性分子を三次元的に一定間隔でフィルム全体にわたって規則的に並べ、偏光発光や導電率の異方性などをおこなす新規の光電子デバイスフィルムの開発に繋がる成果であると考えている。

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 5 件)

① T. Sago, H. Itagaki, and T. Asano,

Crystallization of syndiotactic polystyrene monitored by angular distributions of polarized fluorescence. *Soft Materials*, 査読有, 9(2-3), 2011, pp.199-223.

- ② T. Sago, T. Tokami, H. Itagaki, N. Ishihara, C. Canter, and J. M. Guenet, Physical gels of a syndiotactic polystyrene derivative with a large side-chain group. *Macromol. Symp*, 査読有, 303, 2011, pp. 48–55.
- ③ T. Sago and H. Itagaki, The cocrystallization process of syndiotactic polystyrene with photo-functional molecules revealed by PFR method. *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 査読有, 24, 2011, pp.349-355.
- ④ Rahmi and H. Itagaki, Application of 2,5-dihydroxybenzoic acid as a fluorescent probe to the clarification of microenvironment in hydrogels of biopolymer. *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 査読有, 24, 2011, pp.517-521.
- ⑤ T. Sago, and H. Itagaki, Orientation of amorphous region revealed by angular distributions of polarized fluorescence intensities of guest molecules doped in polymer films. *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 査読有, 23, 2010, pp. 357-362.

[学会発表] (計 41 件)

- ① T. Sago, H. Itagaki, Co-crystallization process of syndiotactic polystyrene/naphthalene revealed by the measurements of angular distributions of polarized fluorescence intensities, EPF2011, European Polymer Congress 2011, 27 June, 2011, *Granada, Spain*
- ② 板垣秀幸、富上知克、シンジオタクチックポリスチレン物理ゲルのモルフォロジーの要因、第 60 回高分子学会年次大会、2011、5 月 26 日、大阪国際会議場、大阪
- ③ H. Itagaki, T. Sago, T. Tokami, and T. Asano, On the origin of the formation and type of syndiotactic polystyrene cocrystals with guest molecules, ECIS2010, 24th Conference of the European Colloid and Interface Society, 8 September, 2010, *Prague, Czech Republic*

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板垣 秀幸 (ITAGAKI HIDEYUKI)

静岡大学教育学部・教授

研究者番号 : 10159824