

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620107

研究課題名(和文) 光駆動型精密ラジカル重合を組み込んだ光硬化制御と機能性表面の創出

研究課題名(英文) Functional Photo-cured Polymer Coatings via Photo-driven Controlled Radical Polymerization

研究代表者

須賀 健雄 (Suga, Takeo)

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号：10409659

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：簡便かつ迅速なUV硬化反応に敢えて「光駆動型」の精密ラジカル重合機構を組み込むことで、時間軸を制御し、硬化膜の表面ナノ凹凸形状の付与、および内部にブロック共重合体のマイクロ相分離に代表されるナノ構造を同時(その場)形成することで新たな機能性コーティングとしての展開を目的とした。有機触媒存在下で光照射により可逆的に解離し、重合を開始・制御できるC-I末端を持つ高分子ドーマントを合成・単離、UV硬化に適用することで、透明な硬化膜を与えるとともに内部にユニークな共連続傾斜マイクロ相分離構造を同時形成できることを明らかにした。各種光学フィルム、コーティング、多孔分離膜など幅広い展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Photo-induced controlled radical polymerization has attracted recent attention for on-demand on/off control of polymerization. Organo-catalyzed iodine-transfer controlled radical polymerization is a promising approach to obtain colorless polymers with low polydispersity. The polymeric dormant containing stable C-I endgroup was prepared and utilized for chain extension/crosslinking reaction under UV irradiation. Polymerization-induced microphase-separation from miscible mixture of polymeric dormant and mono- and bi-functional acrylate monomers yielded bicontinuous morphology. Cross-sectional AFM and TEM tomography revealed evolution of unique gradient nanostructure in thickness via controlled photo-curing. The obtained nanostructured coatings are promising materials for optical coatings or porous separators.

研究分野：高分子化学

キーワード：精密重合 光硬化 ラジカル重合 ミクロ相分離 ブロック共重合体 ドーマント 傾斜構造 有機触媒

1. 研究開始当初の背景

ラジカル重合の光制御は、光イニフィーターの研究(阪市大・大津)を端緒とし、最近ではドーマント種-活性種平衡を「光」により活/不活化することで、精密重合(ATRP, TERP などの)進行/停止(On/Off)を自在に制御する試みが注目を集めていた(米 Hawker, 京大・山子、後藤)。一方、UV 硬化をはじめ従来の光開始ラジカル重合は、印刷インキ、塗料、接着剤、フォトレジストなどに多用されているが、架橋・収縮、ゲル効果、酸素阻害など複雑な因子を含み、素過程の完全な理解、制御には至っていない。本研究では、迅速な光硬化反応に対し、ドーマント種を介した光重合制御(遅延)機構を組み込むことで、重合過程をその場観測するとともに、重合中に誘起される機能マイクロドメインおよび表面パターン構造の同時構築への展開を着想した。研究代表者は、有機蓄電材料向けの精密重合や光パターンニング(*Chem. Comm.* **2007**, 1730, 被引用数 120 余)、イオン液体を用いたマイクロドメインの機能化(*Adv. Mater.*, **2011**, 23, 5545)を手法として提示しており、本研究では、反応誘起型の表面・界面構造(ドメイン・形状パターン)の構築・機能化に踏み込む計画とした。

2. 研究の目的

光解離性ドーマント種を介して多官能モノマーの光硬化速度を取って抑える、従来と逆の着想で、ネットワーク形成の時間軸を広げ、速度論的に埋もれていたマイクロ相分離の誘起やマクロスコピックな表面形状変化、機能部位の表面偏析を顕在化させ、光硬化材料設計の新しい切り口を提示する。本研究では、光解離性のドーマント種-活性種平衡で重合を On/Off できる「光駆動型」の精密ラジカル重合と、追跡困難な光硬化過程を動的に描像する in-situ AFM 計測を鍵技術として開拓し、(1)光解離性高分子ドーマントのネットワークへの直接導入による表面機能付与・相分離形成、(2)光硬化の時間軸の制御、を通じて新しい表面機能材料(コーティング)の創出に挑戦する。

3. 研究の方法

研究目的に沿い、以下 2 項目を実施する。
(1)光駆動型精密ラジカル重合による光硬化反応の制御

光ラジカル開始剤を用いた多官能モノマーの極めて迅速な光硬化反応に対し、硬化速度を取って遅くする逆の着想で、従来、速度論的に埋もれていたマイクロ相分離の誘起やマクロスコピックな表面形状の変化などを顕在化させ、硬化と同時に一段階で構築する手法を提案する。特に、光解離性の高分子ドーマント種を介した光駆動型の精密ラジカル重合機構を光硬化反応に組み込むことで、光照射パターンにより位置・時間選択的な光重合の On/Off 制御、ネットワーク構築への機能付与・マイクロ相分離の誘起につなげる。

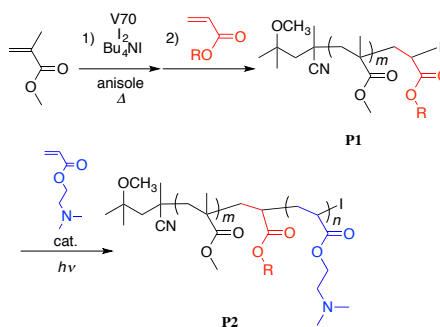
(2) In-situ AFM を用いた光硬化過程の動的な描像

光硬化反応は、分子内・分子間架橋によるミクロゲル化、ゲル化、酸素阻害などが同時又は連続的に短時間で進行し、その区別やその場追跡は極めて困難である。研究代表者らは極性ポリマー、無機ナノ粒子を添加した光硬化膜で 100nm 寸法の表面凹凸構造が生起される現象を見出しており、項目(1)で光硬化速度の時間軸を調整しながら、光照射時の表面形状・位相像の経時変化を走査プローブ顕微鏡(AFM)を用いてその場観測することで、光硬化過程の動的な描像に挑戦する。

4. 研究成果

(1) 末端 C-I 結合を有する高分子ドーマント種の合成と鎖延長反応

ヨウ素移動型の精密ラジカル重合は、主にメタクリレート系モノマーを制御良く重合可能だが、ポリマー鎖末端の C-I 結合は室内照明などの弱い光でも脱離、不均化しやすく、高分子ドーマント種としての扱いは困難であった。そこで、重合途中でアクリレート誘導体を添加、重合停止することで、安定で取り扱いやすい高分子ドーマント P1 を合成した。



Scheme 1

合成した高分子ドーマント P1 に対し、相分離が期待される 2nd モノマーとして 2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート(DMAEA)を選択し、有機触媒存在下、超高压水銀灯(365 nm, 0.6 mW/cm²)を照射し重合過程を NMR により追跡した。ビニル基由来のピークが一次反応に従い減少し、光の ON/OFF で制御良く重合反応の開始/停止が繰り返し制御でき、得られたポリマー P2 の DOSY スペクトルよりブロック共重合性を支持した(Fig. 1)。

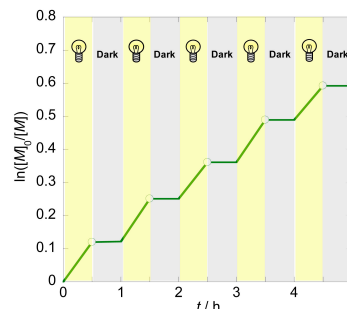


図 1 光 on/off とモノマー消費率の相関。

(2) 光駆動型精密ラジカル重合の光硬化への適用と共連続傾斜ドメイン構造

高分子ドーマント **P1** (30 wt%) の DMAEA / 1,4-ビス(アクリロイルオキシ)ブタン(DA)(仕込みモル比 = 4/1) 溶液をバーコート成膜後、超高压水銀灯を照射することで、無色透明な光硬化膜を作成した(図 2)。作成した光硬化膜は共連続かつ膜厚方向にサイズの傾斜分布を持つマイクロ相分離構造を示した。仕込み比、照射強度、重合時間と相分離ドメインサイズの相関について明らかにした。

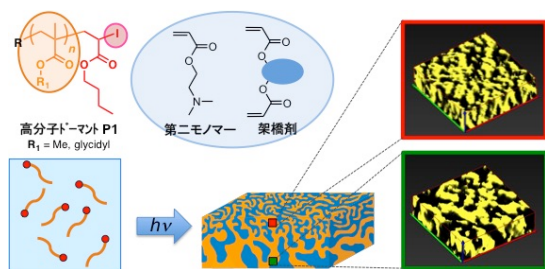
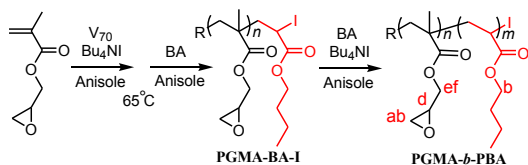


図 2. 光解離性高分子ドーマント **P1** を用いた光硬化と共連続傾斜マイクロ相分離構造(TEM トモグラフィー)

(3) 光解離性高分子ドーマント種の拡張

ヨウ素移動型の精密ラジカル重合により側鎖にエポキシ基を有するグリシジルメタクリレート GMA を重合し、停止剤としてブチル(BA)を添加し、高分子ドーマント PGMA-BA-I を得た。ヨウ素過剰かつ短時間でモノマー転化率を抑えることで、熱による鎖延長反応時の未反応ドーマントの割合が 35% から 0% まで改善し、末端 BA 導入率は ¹H-NMR から 100% と見積もられた。MALDI-TOF MS では BA が 1 つが検出され、また UV 照射による C-I 活性化でも未反応ドーマント 5% と低く抑えながら鎖延長反応できた。側鎖に反応性基を導入したことで光硬化してできたマイクロ相分離内にポスト機能化も可能となった。



Scheme 2

(4) シリカナノ粒子/ブロック共重合体ハイブリッドドメインの表面偏析

有機触媒を用いた精密ラジカル重合により PMMA-*b*-PGMA を調製後、有機酸で開環反応しブロック共重合体 **P3** ($m/n = 1/9, 2/8, 3/7$) を得た。各組成のブロックおよびランダム共重合体をそれぞれ 8 wt%、シリカナノ粒子 2 wt% を多官能アクリレートに添加し、

PET 基板にバーコート成膜、UV 硬化した。原子間力顕微鏡による表面形状解析では、ランダム共重合体を添加した硬化膜において凝集サイズの異なる凹凸が点在して現れたのに対し(図 3a)、ブロック共重合体を添加した硬化膜ではサイズの揃った表面凹凸構造(±15 nm)が生起された(図 3b)。断面 TEM 像からもシリカと添加したポリマーの凝集体がコーティング表面付近に分布する様子が見られ、表面偏析を支持した。

エポキシ開環反応にて OH 基を複数持つ有機酸を導入したブロック共重合体についても同様に検証し、短いセグメントでも表面偏析したことから局所 OH 濃度がシリカとの相互作用に寄与し、表面凹凸構造形成に有効であることを明らかにした。

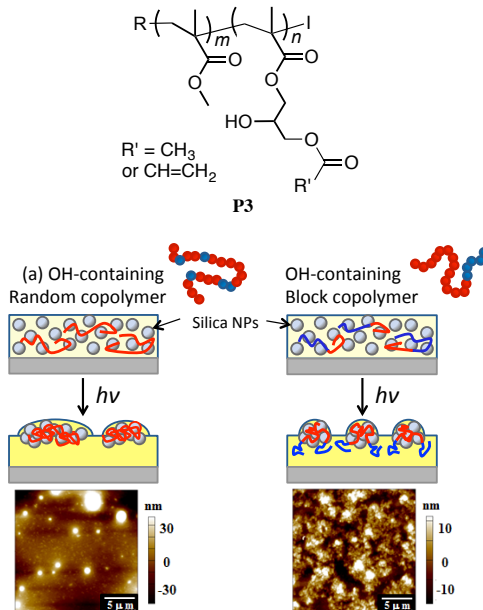
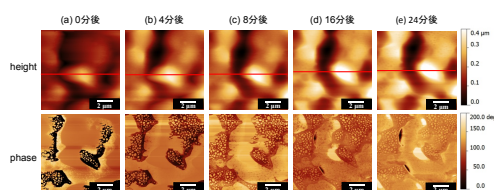


図 3. OH 含有ブロック共重合体 **P3** の添加と光硬化に伴う表面偏析

(5) In-situ AFM 計測による光硬化過程の追跡

モデル反応としてより大きな表面凹凸構造(数百 nm)が形成されるポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)、シリカ粒子を添加した多官能アクリレートを PET 基板上に塗布後、ファイバー型 UV 光源を用いて UV 照射し、光硬化膜の表面構造の経時変化を AFM により in-situ 測定した。UV 照射にともない凹凸が徐々に現れ、位相像も鮮明に観察され UV 硬化過程を捉えることに成功した(図 4)。



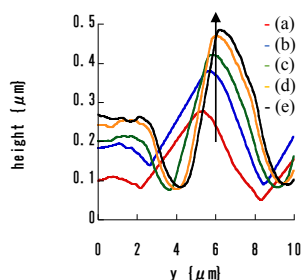


図 4. 光硬化中の AFM 形状像変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. 査読有 *T. Suga, K. Aoki, T. Yashiro, *H. Nishide, ““Click” Incorporation of Radical/Ionic Sites into a Reactive Block Copolymer: A Facile and On-demand Domain Functionalization Approach toward Organic Resistive Memory”, *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, *37*, 53-59.
2. 査読有 *T. Suga, K. Aoki, *H. Nishide, “Ionic Liquid-Triggered Redox Molecule Placement in Block Copolymer Nanotemplates toward an Organic Resistive Memory”, *ACS Macro Lett.*, **2015**, *4*, 892-896.

〔学会発表〕(計 13 件)

1. 国際学会, 査読無, T. Suga, H. Nishide, Unique Gradient Nanostructure Formation in Photo-Cured Coatings via Photo-Driven Controlled Radical Polymerization, 251st American Chemical Society National Meeting & Exposition (ACS Spring 2016), San Diego, 2016.3/13-17.
2. 国際学会, 招待講演, T. Suga, K. Minamibayashi, H. Nishide, Gradient Nanodomain Formation in Controlled Photo-curing toward Hybrid Materials, 14th Pacific Polymer Conference (PPC2015), Kauai, 2015.12.9-13.
3. 国際学会, 査読無, K. Minamibayashi, T. Suga, H. Nishide, Photo-cured Network Polymer with Graded Nano-structures via Photo-driven Controlled Radical Polymerization, 14th Pacific Polymer Conference, Kauai, 2015.12. 9-13.
4. 国際学会, 査読無, T. Suga, K. Minamibayashi, K. Katayama, H. Nishide, Gradient Nanodomain Formation in Photo-cured Coatings via Photo-driven Controlled Radical Polymerization, IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015), Yokohama, 2015.10.18-22.
5. 国内学会, 査読無, 小林松太郎, 須賀健雄, 西出宏之, 両性イオン含有ポリマー偏析コーティングの作成と表面特性,

第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2015.10.15(ポスター賞)

6. 国内学会, 査読無, 南林健太, 須賀健雄, 西出 宏之, 光精密ラジカル重合に基づく光硬化と傾斜ナノ相分離構造の同時形成, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2015.10.14 (ポスター賞)
7. 国内学会, 査読無, 須賀健雄, 南林健太, 西出宏之, 光硬化にともなうシリカナノ粒子/ブロック共重合体ハイブリッドドメインの表面偏析と表面特性, 第 64 回高分子討論会, 仙台, 2015.9.15-17.
8. 国内学会, 査読無, 須賀健雄, 南林健太, 西出宏之, 光駆動型精密ラジカル重合に基づく共連続傾斜ナノドメイン構造の構築, 第 64 回高分子討論会, 仙台, 2015.9.15-17.
9. 国内学会, 査読無, 南林健太, 須賀健雄, 西出宏之, 光精密ラジカル重合に基づく光硬化と傾斜ナノドメインの形成, 第 64 回高分子学会年次大会, 札幌, 2015.5.27 (ポスター賞)
10. 国際学会, 査読有, T. Suga, Photo-driven Controlled Radical Polymerization in Photo-curing: Unique Nano-structured Polymer Network Formation, Gordon Research Conference on Macromolecular Materials, Ventura, 2015.1.11-16.
11. 国際学会, 査読無, T. Suga, K. Minamibayashi, H. Nishide, Photo-driven Controlled Radical Polymerization in Photo-curing: Unique Nano-structured Polymer Network Formation, International Polymer Conference, IPC2014, Tsukuba, 2014.12.2-5.
12. 国内学会, 査読無, 南林健太, 須賀健雄, 西出宏之, グリシジル含有ブロック共重合体の精密合成・機能化と光硬化膜への応用, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 船堀, 2014.10.14-16.
13. 国際学会, 査読無, K. Minamibayashi, T. Suga, H. Nishide, Glycidyl-Based Block Copolymerization via Organo-catalyzed Controlled Radical Polymerization and their Functionalization, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, 2014.8.24-30.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

1. 名称: 硬化性組成物及び膜
 発明者: 岩崎知一, 佐藤嘉秀, 須賀健雄, 西出宏之
 権利者: 三菱化学, 早稲田大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2015-234890
 出願年月日: 2015.12.1
 国内外の別: 国内

2. 名称：硬化性組成物及び膜
発明者：岩崎知一，佐藤嘉秀，須賀健雄，西出宏之
権利者：三菱化学，早稲田大学
種類：特許
番号：PCT/JP2015/83808
出願年月日：2015.12.1
国内外の別：国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.waseda-applchem.jp/jp/lab/lab022.html?m=la>

受賞

1. 南林健太 (M2) 「光精密ラジカル重合に基づく光硬化と傾斜ナノドメインの形成」, 第 64 回高分子学会年次大会, ポスター賞, 札幌, 2015.5.27
2. 南林健太 (M2) 「光精密ラジカル重合に基づく光硬化と傾斜ナノ相分離構造の同時形成」, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 優秀ポスター発表賞, 東京, 2015.10.14
3. 小林松太郎 (M1) 「两性イオン含有ポリマー偏析コーティングの作成と表面特性」, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 優秀ポスター発表賞, 東京, 2015.10.15

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須賀 健雄 (SUGA TAKEO)

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号：10409659