

# 博士學位論文

|         |                              |
|---------|------------------------------|
| 氏名（本籍）  | 義岡 勇人                        |
| 学位の種類   | 博士（工学）                       |
| 学位記番号   | 甲 第154号                      |
| 学位授与年月日 | 平成 31年 3月 31日                |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第 1 項                 |
| 学位論文題目  | 水素結合性スチレン誘導体の重合制御と接着<br>特性解析 |

|        |    |       |
|--------|----|-------|
| 論文審査委員 | 主査 | 小林 元康 |
|        | 副査 | 南雲 紳史 |
|        | 〃  | 高羽 洋充 |
|        | 〃  | 杉山 賢次 |
|        | 〃  |       |
|        | 〃  |       |
|        | 〃  |       |

## 目次

|  |    |
|--|----|
| 第1章 序論   | 3  |
| 第2章 水素結合性ポリマーブラシを用いた可逆的接着の検討                             | 10 |
| 2.1 はじめに   | 10 |
| 2.2 試薬   | 14 |
| 2.3 測定機器   | 19 |
| 2.4 トリス(2-ジメチルアミノエチル)アミンの合成                              | 21 |
| 2.5 表面開始剤の合成   | 21 |
| 2.5.1 5-ヘキセニル-2-ブロモイソブチレートの合成                            | 21 |
| 2.5.2 (2-ブロモ-2-メチル)プロピオニルオキシヘキシルトリメトキシシランの合成             | 22 |
| 2.6 表面開始剤の表面固定化  | 23 |
| 2.6.1 シリコン基板の表面親水化                                       | 23 |
| 2.6.2 (2-ブロモ-2-メチル)プロピオニルオキシヘキシルトリメトキシシランの表面固定化          | 23 |
| 2.7 水素結合性ポリマーブラシの調製                                      | 23 |
| 2.7.1 ニトロキシドラジカル重合による4-アセトキシスチレンの重合                      | 23 |
| 2.7.2 原子移動ラジカル重合による4-アセトキシスチレンの重合                        | 24 |
| 2.7.3 還元剤を伴う表面開始原子移動ラジカル重合によるポリ(4-アセトキシスチレン)ブラシの調製       | 26 |
| 2.7.4 ポリ(4-アセトキシスチレン)ブラシの脱保護の検討                          | 30 |
| 2.7.5 表面開始原子移動ラジカル重合によるポリ(4-ビニルピリジン)ブラシの調製               | 34 |
| 2.7.6 還元剤を伴う表面開始原子移動ラジカル重合によるポリ(メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル)ブラシの調製 | 35 |
| 2.7.7 表面開始原子移動ラジカル重合によるポリ(2-ビニルピリジン)ブラシの調製               | 36 |
| 2.8 水素結合性ポリマーブラシを用いた接着特性解析                               | 37 |
| 2.8.1 水素結合性ポリマーブラシの接触角測定                                 | 37 |
| 2.8.2 水素結合性ポリマーの溶解性試験                                    | 38 |
| 2.8.3 ポリマーブラシの膨潤率測定                                      | 38 |
| 2.8.4 接着面引張り法(Lap shear) による接着評価                         | 40 |
| 2.8.5 接着前後におけるポリマーブラシの表面解析                               | 44 |
| 2.8.6 ポリ(4-ヒドロキシスチレン)ブラシとポリ(4-ビニルピリジン)ブラシを用いた繰り返し接着の検討   | 46 |
| 2.9 結論   | 47 |

|  |    |
|--|----|
| 第3章 ポリマーブラシの熱接着における接着界面の構造解析                 | 51 |
| 3.1 はじめに                                     | 51 |
| 3.2 試薬                                       | 54 |
| 3.3 測定機器                                     | 55 |
| 3.4 ポリマーブラシ基板の熱接着試験                          | 56 |
| 3.4.1 PS ブラシによる熱接着の温度依存性                     | 56 |
| 3.4.2 PS ブラシによる接着強度に及ぼす分子量分布の影響              | 58 |
| 3.5 PMMA ブラシ固定化 Si 基板同士の熱接着試験                | 60 |
| 3.5.1 PMMA ブラシによる熱接着の温度依存性                   | 60 |
| 3.5.2 PMMA ブラシによる接着強度に及ぼす分子量分布の影響            | 61 |
| 3.6 中性子反射率測定を用いた PS ブラシ同士の接着界面の解析            | 62 |
| 3.7 結論                                       | 65 |
| 第4章 制御ラジカル重合におけるスチレン誘導体の置換基効果およびプロトン性溶媒の添加効果 | 66 |
| 4.1 はじめに                                     | 66 |
| 4.2 試薬                                       | 69 |
| 4.3 測定機器                                     | 71 |
| 4.4 4-ホルミルスチレン (4FS)の合成                      | 72 |
| 4.5 4-シアノスチレン(4CS)の合成                        | 73 |
| 4.6 4-メトキシスチレン (4MS)の合成                      | 74 |
| 4.7 4-(ジエトキシメチル)スチレン (4DMS)の合成               | 74 |
| 4.8 4-(アセトキシメチル)スチレン (4AMS)の合成               | 74 |
| 4.9 ATRP によるスチレン誘導体の重合検討                     | 77 |
| 4.10 スチレン誘導体の ATRP における溶媒効果の検討               | 84 |
| 4.11 結論                                      | 94 |
| 第5章 総括                                       | 95 |

## 第1章

## 序論

物と物をつなぎ合わせる方法は、釘、リベット、ねじなどの接合具を用いてつなぎ合わせる機械的接合や溶接法、組み合わせ法、さらには接着剤を媒介とし物理的または化学的な力により同種または異種物質の接触界面を結合する接着接合に分けられる。そのうち接着接合における接着現象は、被着剤の材料表面の構造や物性、さらには接着剤の物性にも密接に関係している。さらに接着を対象とする材料も高分子のみならず金属、セラミクス、複合材料などきわめて多くの種類にわたっている。

その接着機構は大まかに、表面の凹凸に接着剤成分が入り込み固化する投錨効果(アンカー効果)や拡散接着などの機械的結合、ファンデルワールス力などの物理的相互作用、および共有結合や水素結合など化学的相互作用に大別される(Figure 1)。拡散による接着の例として、長村らはポリイミドフィルム表面にスピンコートしたポリスチレンの二層薄膜を用いて、フィルム表面のガラス転移温度以上まで加熱し、高分子鎖の絡み合いによる接着を報告している<sup>1</sup>。また原田らは、鈴木・宮浦クロスカップリング反応<sup>2</sup>を用いて高分子ゲル間で直接共有結合を形成し接着している<sup>3</sup>。

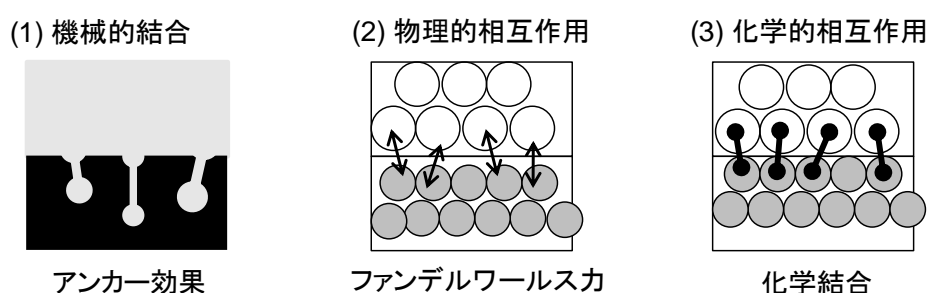


Figure 1. Adhesion mechanism of interface.

この接着において可逆的接着は、一時的な接着や再利用性、自己修復材料への応用などに有用な技術である。代表的な例としては、面ファスナーや付箋などが知られている。また、物理的相互作用を利用した可逆的接着の代表的な例としてヤモリの指などが挙げられる<sup>4,5</sup>。ヤモリの足の裏は微細な繊維構造をしており、被着面に圧着し、一定方向に引きずることによりせん断粘着力を発現する。その粘着力は通常の粘着剤と同様のファンデルワ

ールス力により得られる。またこの微細構造を、カーボンナノチューブを用いることにより人工的に作製することでヤモリと同様のせん断粘着力を示すことが報告されている<sup>6</sup>。また化学的相互作用の中でも水素結合や配位結合、ホストゲスト化学、クーロン力などの相互作用は、pH、溶媒の特性、溶液中のイオン強度、温度などの環境条件によって変化するため、最近になって可逆的接着への応用が試みられている。化学的相互作用においては、シクロデキストリンと光応答性のジアゾベンゼンとのホストゲスト作用を用いて、ヒドロゲルの直接接着<sup>7</sup>や高分子鎖の基板への固定化<sup>8</sup>が報告されている。これらは、紫外線により異性化するジアゾベンゼンの性質を利用し、紫外線により相互作用を制御し利用した例である。しかし、現在接着剤などに用いられている接着機構のほとんどが機械的結合や物理的相互作用を利用したものであり、化学的相互作用を利用した例は非常に少なく、そのため多くの関心が寄せられている。

上に述べた化学的相互作用でも特に、水素結合は特徴的な結合である。水素結合は強い方向性をもつ双極子相互作用であり、電気陰性度の高い原子に結合した水素が非共有電子対を持つ原子との間に介在して生じる結合である<sup>9</sup>。一般に結合の強さは、共有結合より弱い。接着において代表的なファンデルワールス結合より強く、環境を変化させることにより相互作用の強さが変化するため可逆的な結合・解離が可能である。この水素結合は、DNAの二重らせん構造の内部で、核酸塩基間の相補的な水素結合のパターンを形成し、遺伝情報の暗号となっているなど、生体高分子において重要な働きをしている<sup>10</sup>。また、イガいの足糸から分泌される接着タンパク質に含まれるカテコール系水酸基の水素結合は、様々な無機および有機材料への接着に重要な役割を果たしている<sup>11,12</sup>。さらに、超分子ポリマーの自己集合<sup>13,14,15,16</sup>や自己修復ヒドロゲル<sup>17,18,19</sup>の調製に広く用いられている。また、Sudreらはシリンダー状のカンチレバーの先にポリアクリル酸ブラシを固定化したものとポリジメチルアクリルアミドゲルを用いて水中での垂直引張り強度を測定している<sup>20</sup>。この報告は、水素結合の接着強度を実際に測定している事例であり、特にpHの変化による接着強度への影響を検討している。そこで、この水素結合に着目し、水素結合性官能基を有するポリマーを材料表面に固定化することで接着と剥離を繰り返す新たな可逆的接着が可能ではないかと考えた。このように、ポリマー鎖の一端を固体表面に共有結合により固定化（グラフト化）した分子集合体のことを一般にポリマーブラシと呼ぶ。ポリマーブラシ薄膜は比較的強固な共有結合によって材料表面に固定化されているため剥離しにくく、ブラシ鎖の化学構造を任意に設計することによって材料バルクの物性を保持したまま表面

特性のみを改質することができる<sup>21,22,5,6</sup>。従来のポリマーブラシの調製法は、材料表面と相互作用する末端官能基化ポリマーブロック共重合体を吸着させる”grafting-to”法と呼ばれる方法が用いられていた。しかし、”grafting-to”法は巨大な糸まり状の形態をとるポリマー分子の末端官能基と基板が衝突する確率が低く、また立体障害が大きいため単位面積あたりに生成する高分子鎖の数(グラフト密度)は少なく、高密度の高いポリマーブラシを調製することが困難である。これに対し、基板表面に重合開始基を有する分子を固定化し、重合とともにグラフト鎖を生長させる方法である”grafting-from”法は、表面開始重合法とも呼ばれ、分子サイズの小さいモノマーが反応を繰り返しながら生長するため、比較的密度の高いポリマーブラシを調製することが可能である。しかし、従来のフリーラジカル重合の場合、停止反応や連鎖移動反応などの副反応、また低い開始剤効率に起因して表面開始重合であっても高密度のポリマーブラシの調製は困難であった。しかし近年、ニトロキシドを介したラジカル重合(Nitroxide-mediated polymerization, NMP)<sup>23</sup>や可逆的付加開裂連鎖移動重合(Reversible addition fragmentation chain transfer, RAFT)<sup>24</sup>、原子移動ラジカル重合(Atom transfer radical polymerization, ATRP)<sup>25,26</sup>などの制御ラジカル重合の発展により、表面開始重合を用いることで高密度かつ分子鎖の長さを制御したポリマーブラシの調製が可能になった。従来のフリーラジカル重合と異なる点は、高い活性を持つ炭素ラジカルが平衡を伴う可逆的な交換反応により一時的に低い活性状態である共有結合の **dormant** 種に変換される点である。この平衡状態中で反応の生長と休止を繰り返すため、ラジカルカップリングや連鎖移動反応による副反応が生じにくい。そのため、ブラシが均一に生長し高密度のポリマーブラシを調製することができる。高密度なポリマーブラシの場合、良溶媒中では分子間の相互作用に起因する排除体積効果が生じ、比較的延伸した分子鎖構造を形成することが知られている。高原らは種々の高分子電解質ポリマーを調製し、両者を貼り合わせることでポリマー間に生じる静電相互作用<sup>27</sup>や双極子-双極子相互作用<sup>28</sup>による接着を行っている。基板同士が接着するだけでなく、接着界面に水や温度を加えることで剥離と接着が繰り返し可能であることを実証している。

そこで本研究では、ポリマーブラシ間の相互作用として水素結合に着目し、新たな接着界面の調製を試みる。水素結合の組み合わせとして、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(poly(4HS))とポリ(ビニルピリジン)がプロトン供与体であるフェノール性水酸基とプロトン受容体であるピリジン基の窒素との間の強い引力相互作用により、複合体を形成することはよく知られている<sup>29</sup>。したがって本研究では、Figure 2 に示したようなプロトン供与性

およびプロトン受容性官能基を有するポリマーブラシを表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP)<sup>30,31</sup>により平滑な Si 基板表面に固定化し、接着を試みる。また、一般に官能基による影響を受けにくいラジカル重合においても本研究で用いるような極性官能基を有するモノマーは重合の制御が困難であることが知られている。例えば、ポリビニルアルコール (PVA)の前駆体合成に用いられる酢酸ビニルなどは分子量分布や一次構造の制御が困難であることが知られている<sup>32</sup>。高密度のポリマーブラシの調製には重合制御が不可欠であるため、本研究では水素結合性官能基を有するモノマーの重合挙動についても検討を行う。調製したポリマーブラシは、両者に水やアルコールを挟み込み乾燥させることで接着を試みる。さらに、接着した基板をアルコールなどのプロトン性溶媒に浸漬することでブラシ界面の水素結合を切断し、基板の剥離を試みる。これにより接着と剥離を繰り返す新たな接着法を開発することを目的とした。

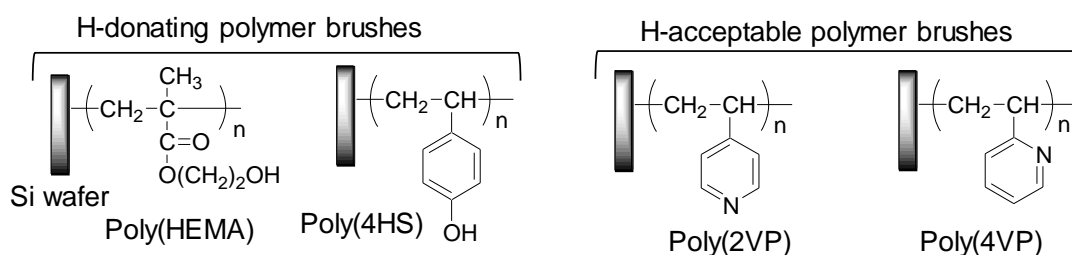


Figure 2. Chemical structure of poly(HEMA), poly(4HS), poly(2VP) and poly(4VP) brushes immobilized on Si wafers,

また接着の際、ブラシ鎖間の相互作用だけでなく接着界面におけるポリマーブラシ鎖同士の絡み合いが接着強度に影響を与えられと考える。一般的に、材料表面とフリーポリマーとの相溶性が高い場合、2つの材料の接着強度は非常に強くなる。特にポリマーブラシ鎖とフリーポリマー鎖との分子鎖混合や絡み合いが接着強度に大きな影響を与えるため、ポリマーブラシ同士の接着界面においても同様であると考えられる。しかし、高密度のポリマーブラシの場合、対向するブラシのポリマー鎖がブラシ内に入り込むことは困難である。このような高分子鎖同士の界面混合挙動については、de Gennes らの Dry-wet 理論により理論的に予測されている<sup>33</sup>。一般に、ポリマーブラシとフリーポリマーとの分子鎖混合状態は、一般的に dry ブラシ、wet ブラシ状態に分けられる。Dry ブラシ領域においてフリーポリマーはブラシ層へ混合せず、wet ブラシ領域では分子鎖混合によって界面層を形成

すると考えられている。また、これらの混合状態は、ポリマーブラシの重合度( $N$ )、フリーポリマーの重合度( $P$ )、およびポリマーブラシのグラフト密度( $\sigma$ )によって決まることが示されている<sup>34,35</sup>。

しかし、この理論では分子量分布の影響は全く考慮されていない。しかし、実際のポリマーは分子鎖長の異なる高分子の集合体であり分子量分布が存在しており、ポリマーブラシの構造に大きな影響を与えている。分子量分布が広ければ、分子鎖の長さの違いからブラシ鎖固定末端（基板近傍）よりもブラシの自由鎖末端界面において双方が侵入する空間が生じることは十分に考えられ、たとえ dry ブラシの関係にあっても、ブラシとフリーポリマーとの分子鎖混合を生じる可能性がある。

実際に、有田らは広い分子量分布をもつ高密度ポリスチレン(PS)ブラシが重水素化ポリスチレンとの界面において分子鎖混合することを中性子反射率測定により明らかにしている<sup>36</sup>。広い分子量分布をもつ PS ブラシを用いることにより、理論的には高密度ポリマーブラシで dry ブラシの状態にあっても、重水素化ポリスチレンとの界面での分子鎖混合が確認された。また、フリーポリマーとポリマーブラシの界面分子鎖混合においてポリマーブラシの分子量分布が大きく影響していると報告している。したがって、ポリマーブラシ同士の接着においても、接着界面近傍では分子鎖混合が生じると十分に考えられる。

そこで本研究では、これを実証するために2枚の基板に挟まれたブラシ鎖接着界面を物質透過性に優れた中性子線を用いて分析を試みる。また、様々な分子量分布を有するポリマーブラシを用いて接着を行い、分子量分布が接着強度へ与える影響を検討する。

以上のような背景を基に、続く第2章では水素結合性ポリマーブラシを用いた可逆的接着の検討を行う。具体的には、プロトン供与性官能基を有するポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート) (poly(HEMA))および poly(4HS)、プロトン受容性官能基を有するポリ(2-ビニルピリジン) (poly(2VP))およびポリ(4-ビニルピリジン) (poly(4VP))を SI-ATRP により Si 基板表面に固定化し、両者を貼り合わせたときに生じるポリマー鎖間水素結合による接着を試みる。

第3章では、接着界面の分子鎖構造解析を試みる。第2章において、水素結合だけでは無く接着界面におけるポリマーブラシ鎖同士の絡み合いが接着強度の増大に貢献していることが示唆された。そのため、分子鎖混合を実証するために2枚の基板に挟まれたブラシ鎖接着界面を物質透過性に優れた中性子線を用いて分析を試みる。ここでは水素結合の影



響を除外し、分子量分布が接着界面構造に与える影響のみを検討するため、置換基を有しない PS ブラシを SI-ATRP により調製する。また、様々な分子量分布を有する PS およびポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブラシを調製し、同種同士を貼り合わせ熱接着を行い、分子量分布が接着強度へ与える影響を検討する。

第 4 章では、制御ラジカル重合におけるスチレン誘導体の置換基効果および溶媒の添加効果について検討する。第 3 章で行った PS も熱接着において、接着に最適な分子量分布は  $M_w/M_n = 1.25 \sim 1.35$  であることも見出された。従って、水素結合性ポリマーブラシの接着においても適切な分子量分布を有するポリマーを用いることでさらなる接着強度の向上が期待される。しかしながら、しかし、第 2 章で用いた poly(4AS)ブラシの分子量分布は、 $M_w/M_n = 2.3 \sim 3.5$  程度と非常に広い分子量分布を有するポリマーしか得られていない。そこで第 4 章では、4AS の ATRP をフルオロアルコールおよびフェノール存在下で行い、置換基との相互作用も含めプロトン性溶媒が重合速度や生成ポリマーの分子量分布に与える影響を検討する。また、種々の *p*-置換スチレンの ATRP を行い、置換基の電子効果が重合速度と生成するポリマーの分子量分布に与える影響を、過去の報告例と比較しながら再度検討する。

第 5 章では、本研究を総括する。

## 参考文献

- 1 K. Akabori, D. Baba, K. Koguchi, K. Tanaka, T. Nagamura, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **2006**, *44*, 3598.
- 2 N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- 3 T. Sekine, T. Kakuta, T. Nakamura, Y. Kobayashi, Y. Takashima, A. Harada, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6348.
- 4 K. Autumn, Y. A. Liang, S. T. Hsieh, W. Zesch, W. P. Chan, T. W. Kenny, R. Fearing and R. J. Full, *Nature* **2000**, *405*, 681.
- 5 G. Huber, H. Mantz, R. Spolenak, K. Mecke, K. Jacobs, S. N. Gorb and E. Arzt, *PNAS* **2005**, *102*, 16293.
- 6 L. Qu, L. Dai, M. Stone, Z. Xia and Z. L. Wang, *Science* **2008**, *322*, 238.
- 7 H. Yamaguchi, Y. Kobayashi, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, A. Harada, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 603.
- 8 J. Deng, X. Liu, W. Shi, C. Cheng, C. He, C. Zhao, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 1130.
- 9 W. Gutowski, Thermodynamics of Adhesion, In L. Lee Ed., Fundamentals of Adhesion, *Springer Science Business Media*, New York, **1991**, pp 95–98.
- 10 D. Tareste, F. Pincet, L. Lebeau, E. Perez, *Langmuir* **2007**, *23*, 3225.
- 11 H. Lee, S.M. Dellatore, W.M. Miller, P.B. Messersmith, *Science* **2007**, *318*, 426.
- 12 Q. Ye, F. Zhou, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4244.
- 13 L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, E.W. Meijer, R.P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071.
- 14 A.M. Kushner, V. Gabuchian, E.G. Johnson, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14110.
- 15 G. Li, X. Yang, F. Bai, *Polymer* **2007**, *48*, 3074.
- 16 R. Li, X. Yang, G. Li, S. Li, W. Huang, *Langmuir* **2006**, *22*, 8127.
- 17 A. Phadke, C. Zhang, B. Arman, C.C. Hsu, R.A. Mashelkar, A.K. Lele, M.J. Tauber, G. Arya, S. Varghese, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 4383.
- 18 G.M.L. van Gemert, J.W. Peeters, S.H.M. Söntjens, H.M. Janssen, A.W. Bosman, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 234.
- 19 J. X. Cui, A. Del Campo, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9302.
- 20 G. Sudre, L. Olanier, Y. Tran, D. Hourdet and C. Creton, *SoftMatter* **2012**, *8*, 8184.
- 21 M. Kobayashi, A. Takahara, *Chem. Record*, **2010**, *10*, 1543.
- 22 H. Sakata, M. Kobayashi, H. Otsuka, A. Takahara, *Polym. J.* **2005**, *37*, 767.
- 23 C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185.
- 24 J. Chiefari, Y. K. (Bill) Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- 25 K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- 26 K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015.
- 27 M. Kobayashi, M. Terada, and A. Takahara, *Soft Matter* **2011**, *7*, 5717.
- 28 M. Kobayashi, A. Takahara, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4987.
- 29 J. Dai, S. H. Goh, S. Y. Lee and K. S. Siow, *Polym. J.* **1994**, *26*, 905.
- 30 K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- 31 K. Matyjaszewski, H. Dong, W. Jakubowski, J. Pietrasik, A. Kusumo, *Langmuir* **2007**, *23*, 4528.
- 32 K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4054.
- 33 P. G. de Gennes, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069.
- 34 L. Leibler, A. Mourran, *Mater. Res. Soc. Bull* **1997**, *22*, 33.
- 35 P. G. Ferreira, A. Ajdari, L. Leibler, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3994.
- 36 H. Arita, K. Mitamura, M. Kobayashi, N. Yamada, H. Jinnai, A. Takahara, *Polym. J.* **2013**, *45*, 117.

## 第 2 章

## 水素結合性ポリマーブラシを用いた可逆的接着の検討

## 2.1 はじめに

ポリマーブラシの調製法は、第 1 章でも述べたようにおおまかに分類すると”grafting-to”法と”grafting-from”法の 2 つがある。特に”grafting-from”法は、基板表面に固定化した開始剤から精密重合を行うことにより、高密度のポリマーブラシを調製することが可能である。そのうち、本研究では ATRP に着目し第 1 章で述べたような水素結合性ポリマーブラシの調製を試みる。

ATRP は、ハロゲン化アルキルと遷移金属錯体との 1 電子移動反応によりラジカルを発生させ、その酸化還元の平衡状態中で重合の生長と休止を繰り返し、ビニルモノマーを重合する方法である。フリーラジカル重合と大きく異なる点は、ラジカル生成反応が Cu(I) と Cu(II)との酸化還元を伴う可逆的反応であり、重合が生長と休止を繰り返しながら進行する点である。ハロゲン化アルキルと Cu(I)の低い活性状態を dormant 種と呼び、そのハロゲン化アルキルと Cu(I)との 1 電子移動により発生した炭素ラジカルと Cu(II)の高い活性状態を active 種と呼ぶ。このラジカル生長反応を担う active 種と休止状態に対応する dormant 種は平衡状態にあり、主に平衡は dormant 種側に偏っているため、ビニルモノマーが結合するために必要な炭素ラジカルの存在が少ない状態で反応が進行する。そのため、ラジカルカップリングや連鎖移動反応による副反応が生じにくく、設計通りの分子量と狭い分子量分布を有するポリマーを得ることができる重合法である(Figure 1)。

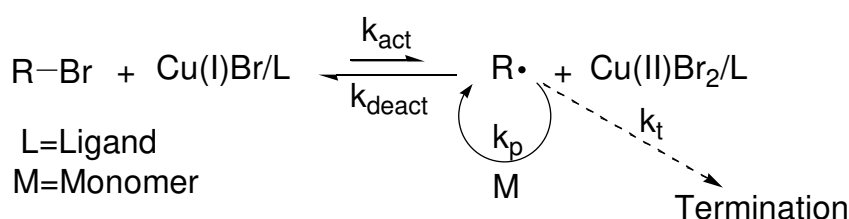


Figure 1. Reaction mechanism of atom transfer radical polymerization(ATRP)

しかし、系中に酸素などが存在すると Cu(I)は容易に酸化され Cu(II)に変化する。そのため、銅は触媒能を失い反応の進行が止まってしまう。従って、ATRP における Cu(I)の酸化抑制は重要な課題の一つである。

空気酸化を抑制する方法の一つとして、還元剤を伴う原子移動ラジカル重合(Activator generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization, AGET ATRP)<sup>1</sup>がある。AGET ATRP は、系中に還元剤として 2-エチルヘキサン酸スズ(II)やアスコルビン酸などを加え、Cu(II)を還元し Cu(I)を生成することで ATRP の反応を進行させる方法である。空气中で安定な Cu(II)を用いるため、還元剤を加えて銅の触媒能を活性化させるまで反応は進行しない。そのため、空気酸化による触媒能の低下を抑制することが可能である。つまり、溶液の脱気等の過程を必要とせず、重合溶液をほとんど大気中で調製できるという長所がある。ただし、溶存酸素の影響で長時間の重合には不向きである。

しかしながら、4-ヒドロキシスチレン(4HS)のようなフェノール性水酸基やカテコール基を持つモノマーの重合は、ラジカル重合の際に生じたラジカルが水酸基のプロトンを捕捉し、安定なフェノキシラジカルを生成するため重合反応が停止し、リビング的に進行しない可能性がある。それらの問題点を改善する方法の一つとして、官能基を有するモノマーに保護基を導入する方法が挙げられる。重合の進行を阻害する官能基を一旦保護し、重合を行う。重合後、得られたポリマーを脱保護することにより、目的のポリマーを得る方法である。リビングアニオン重合の例としては、フェノール性の水酸基を有する 4HS を *t*-ブチルジメチルシリル基(TBDMS 基)で保護し重合を行い、脱保護することによりポリ(4-ヒドロキシスチレン) (P4HS)を定量的に得られることが報告されている<sup>2</sup>。また、リビングラジカル重合においては、4HS をアセチル基で保護した 4-アセトキシスチレン(4AS)をモノマーに重合を行い、 $\alpha,\alpha'$ -ジブロモキシレンを開始剤に、臭化銅(I)と 2,2-ビピリジル(bpy)を用いた ATRP により重合を検討している報告がある<sup>3</sup>。反応温度 90 °C、5 時間の反応で収率 85%、数平均分子量 7500 程度、分子量分布が 1.18 程度のポリマーが得られている。したがって、本研究では、ATRP を用いた重合の検討を行う。また、得られたポリマーは 4AS モノマーの脱保護の際に 1 M NaOH/ EtOH を用いて室温 5 時間で脱保護が定量的に進行しているという報告があるため<sup>4</sup>、この条件を適用し poly(4AS)の脱保護の検討を行う (Figure 2)。

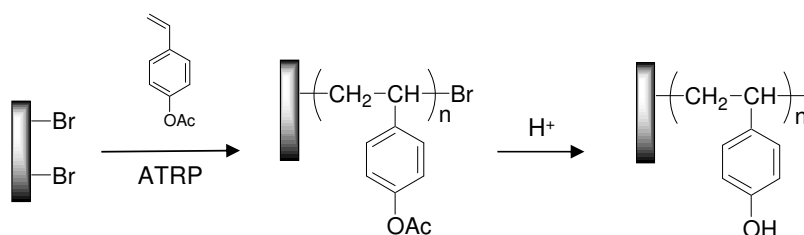


Figure 2. Preparation of Poly(4-hydroxystyrene) Brushes on Si wafer by ATRP

以上のような背景を基に、表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)および還元剤を伴う表面開始原子移動ラジカル重合(SI-AGET ATRP)により重合条件を検討し、Si 基板表面に poly(4AS)、ポリ(4-ビニルピリジン)(poly(4VP))およびポリ(メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル)(PHEMA)ブラシの調製を試みた。Poly(4HS)ブラシは、poly(4AS)ブラシのアセチル基をアルカリ加水分解により脱保護を行い調製した。

第1章でも述べた通り、ポリマーブラシによる化学的相互作用を利用した可逆的接着の検討は高原らによって報告されている。そのうち静電相互作用を利用した報告においては、Si 基板表面に負の電荷を持つ官能基を有するポリアニオンブラシと正の電荷を持つ官能基を有するポリカチオンブラシを調製し、少量の水を挟み込むことにより両者を接着している<sup>5</sup>。具体的には、表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)によりポリカチオンブラシとしてポリ((2-メタクリロイルオキシエチル)トリメチルアンモニウムクロリド)(poly(MTAC))ブラシ、ポリアニオンブラシとしてポリ(メタクリル酸 3-スルホプロピルカリウム塩)(poly(SPMK))ブラシおよびポリ(メタクリル酸ナトリウム)(poly(MANa))ブラシを膜厚約 100 nm で調製している。これらの基板に、水 2  $\mu\text{L}$  を接触面積  $5 \times 10 \text{ mm}^2$  で挟み込み 4.9 N の荷重を加え室温で 2 時間静置することにより接着した。同種同士の接着においては 0.1 MPa 以下の引張りせん断接着強度しか示さなかったのに対し、カチオン性 poly(MTAC)ブラシとアニオン性 poly(SPMK)ブラシの接着では 1.52 MPa の接着強度を示すことが報告されている。また同様に、poly(MTAC)と poly(MANa)の組み合わせでは 1.08 MPa の接着強度を示している。また、水中でも剥離することなく安定だが、100 g のおもりを吊した状態で 0.5 M NaCl 水溶液に浸漬させると 1 時間以内に剥離した。これは、水溶液中の水和物イオンが接着界面に浸透し、高分子鎖同士ではなく低分子イオンとイオン対を形成するためエントロピーが増大する方向に進み接着強度が低下し、剥離したと考えられる。Poly(MTAC)と poly(SPMK)では、剥離した基板を水で洗浄し貼り合わせると再び接着し、2 回目の接着では 1.04 MPa、3 回目の接着では 0.92 MPa の接着強度を示し、繰り返し接着を

達成している。しかし、1回目の接着に比べて、2回目、3回目と徐々に接着強度が弱くなっている。高原らは、接着や剥離のプロセスで poly(MTAC)と poly(SPMK)の対イオンが無機塩を形成し、それが不純物となり接着強度が徐々に低下していると考えている。

また別の方法として、側鎖にスルホベタイン型の官能基を有するポリマーブラシを用いての接着を試みている<sup>6</sup>。スルホベタインとは、同一分子内にアンモニウムイオンとスルホネートイオンの両方の官能基を結合した双性イオンである。その双性イオン間に働く双極子-双極子相互作用により接着を行っている。具体的には、上記と同様に SI-ATRP によりポリ(3-(*N*-2-メタクリロイルオキシエチル-*N,N*-ジメチル)アンモナートプロパンサルトン) (poly(MAPS))ブラシを調製し、この基板同士を張り合わせることで接着している。室温(25 °C)条件下、少量の水とともに貼り合わせたが接着強度は 0.1 MPa 以下であった。しかし、60 °C の温水中で基板を貼り合わせ、大気中で 4.9 N の荷重を加え 3 時間静置することにより、2.05 MPa の引張りせん断接着強度を示した。Poly(MAPS)は水中において 25 °C 以下の温度では沈殿し、それ以上の温度では溶解するという上限臨界相溶温度(upper critical solution temperature : UCST)を持つためであると考えられる。これに対応して、低温ではブラシが収縮し、UCST 以上では膨潤しているため、対向するブラシ同士が界面にて混合し、より官能基が接近しやすいため接着強度が増大したと考えられる。また、接着した基板同士を再度 60 °C の温水に浸漬させると剥離する。剥離後も再び温水中で貼り合わせると接着した。2回目、3回目の接着においても 2 MPa 程度の接着強度を保ったままである。双極子同士の接着においては、無機塩を生じないため複数回の接着を行っても接着強度が低下していないと考えられる。

したがって本研究では、水素結合に着目し上記の例と同様に Si 基板の繰り返し接着を試みる。水素結合は強い方向性をもつ双極子相互作用であり、電気陰性度の高い原子に結合した水素が非共有電子対を持つ原子との間に介在して生じる結合である。一般に結合の強さは、共有結合より弱い接着において代表的なファンデルワールス結合より強く、室温で可逆的な結合・解離が可能である。そのため、静電相互作用や双極子-双極子相互作用と同様に繰り返し接着が可能ではないかと考えられる。

本章では、SI-ATRP により調製した poly(HEMA)、poly(4HS)、poly(4VP)および poly(2VP)ブラシをもちいて少量の水およびメタノールとともに室温で貼り合わせ、接着を試みる。また、本研究では極性溶媒であるメタノールを用いて溶媒の特性を利用し相互作用を制御することによる剥離を試みる。その後、再度接着することにより繰り返し接着を検討する。

## 2.2 試薬

### 酢酸

市販品(和光純薬工業、99.0%)を精製せずそのまま使用した。

### エタノール

市販品(今津薬品工業、99.5%)を精製せずそのまま使用した。

### 臭化銅(I) (CuBr)

市販品(和光純薬工業、95%)に酢酸を加えかくはんし、静置後上澄み液を捨てた。この操作を上澄み液が透明になるまで繰り返した。その後、エタノールを加えかくはんし、静置後上澄み液を捨てた。この操作を上澄み液が透明になるまで繰り返した。その後、減圧下で乾燥させたものを使用した。

### 臭化銅(II) (CuBr<sub>2</sub>)

市販品(和光純薬工業、99.9%)を精製せずそのまま使用した。

### 塩化銅(I) (CuCl)

市販品(和光純薬工業、99.9%)に酢酸を加えかくはんし、静置後上澄み液を捨てた。この操作を上澄み液が透明になるまで繰り返した。その後、エタノールを加えかくはんし、静置後上澄み液を捨てた。この操作を上澄み液が透明になるまで繰り返した。その後、減圧下で乾燥させたものを使用した。

### 水酸化カリウム

市販品(大成化学、>85.0%)を精製せずそのまま使用した。

### 硫酸マグネシウム(無水) (MgSO<sub>4</sub>)

市販品(関東化学、95.0%)を精製せずそのまま使用した。

### 水素化カルシウム (CaH<sub>2</sub>)

市販品(ナカライテスク)を乳棒により粉末状にして使用した。

#### ギ酸

市販品(和光純薬工業、97%)を精製せずそのまま使用した。

#### ホルムアルデヒド溶液(ホルマリン)

市販品(米山薬品工業、35%)を精製せずそのまま使用した。

#### トリス(2-アミノエチル)アミン

市販品(東京化成工業、>98.0%)を精製せずそのまま使用した。

#### 水酸化ナトリウム (NaOH)

市販品(大成化学、>95%)を精製せずそのまま使用した。

#### 五酸化二リン ( $P_2O_5$ )

市販品(米山薬品工業、97.0%)を精製せずそのまま使用した

#### 塩化メチレン

市販品(大成化学、99.0%) を 3 時間還流し、 $P_2O_5$  存在下から常圧蒸留したものを使用した。

#### *N,N,N',N'',N'''*-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA)

市販品(和光純薬工業、98%)を精製せずそのまま使用した。

#### エチル 2-ブロモイソブチレート (EB)

市販品(東京化成工業、>98.0%)を精製せずそのまま使用した。

#### (1-クロロエチル)ベンゼン (PECl)

市販品(東京化成工業、>97.0%)を精製せずそのまま使用した。

#### アニソール

市販品(和光純薬工業、99.0%)を精製せずそのまま使用した。



## 2-プロパノール

市販品(大成化学、>98%)を精製せずそのまま使用した。

## メタノール

市販品(関東化学、99.5%)を精製せずそのまま使用した。

## テトラヒドロフラン (THF)

市販品(今津薬品工業、>99.0%)を精製せずそのまま使用した。

## 5-ヘキセン-1-オール

市販品(東京化成工業、>95.0%)を精製せずそのまま使用した。

## トリエチルアミン(TEA)

市販品(関東化学、98.0%)を  $\text{CaH}_2$  存在下から蒸留し用いた。

## 2-ブロモ-2-メチルプロピオニルブロミド

市販品(Aldrich、98%)を精製せずそのまま使用した。

## 炭酸水素ナトリウム

市販品(和光純薬工業、99.0%)を精製せずそのまま使用した。

## 塩酸(HCl)

市販品(和光純薬工業、35.0～37.0%)を蒸留水で希釈したものを使用した。

## 硫酸

市販品(関東化学、95.0%)を精製せずそのまま使用した。

## 過酸化水素

市販品(関東化学、34.5%)を精製せずそのまま使用した。

#### トリメトキシシラン

市販品(東京化成工業、>90.0%)を精製せずそのまま使用した。

#### ヘキサン

市販品(関東化学、95.0%)を精製せずそのまま使用した。

#### 白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体キシレン溶液(カルステッド触媒)

市販品(Aldrich、<10%)を精製せずそのまま使用した。

#### 硫酸ナトリウム(無水)

市販品(和光純薬工業、99.0%)を精製せずそのまま使用した。

#### シリカゲル

市販品(Marck)をそのまま使用した。

#### トルエン(脱水)

市販品(関東化学、99.5%)を精製せずそのまま使用した。

#### シリコン基板

特注品(松崎製作所, 25066-131)で結晶軸は(111)、直径  $100.0 \pm 0.5$  nm、厚さ  $500 \pm 25$   $\mu$ m、抵抗率  $1 \sim 30$   $\Omega \cdot \text{cm}$  のシリコン基板を使用した。この基板はチョクラルスキー法(Cz 法)で製造され、タイプはN型でドーパントにリンを加えている。

#### 高速液体クロマトグラム用クロロホルム

市販品(和光純薬工業、99.7%)を精製せずそのまま使用した。

#### クロロホルム-d

市販品(Aldrich、 $\geq 99.75\%$ )を精製せずそのまま使用した。

2-エチルヘキサン酸すず(II) ( $\text{Sn}(\text{OctO})_2$ )

市販品(和光純薬工業、90.0%)を精製せずそのまま使用した。

過酸化ベンゾイル(BPO)

市販品(Aldrich, 70%)を精製せずそのまま使用した。

2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル(TEMPO)

市販品(東京化成工業)を精製せずそのまま使用した。

メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA)

市販品(和光純薬工業、95.0%)を精製せずそのまま使用した。

4-アセトキシスチレン (4AS)

市販品(Aldrich、96.0%)を、 $\text{CaH}_2$  存在下から減圧蒸留し重合に用いた。

4-ビニルピリジン (4VP)

市販品(和光純薬工業、90.0%)を、 $\text{CaH}_2$  存在下から減圧蒸留し重合に用いた。

2-ビニルピリジン (2VP)

市販品(Aldrich、97%)を  $\text{CaH}_2$  存在下から減圧蒸留し重合に用いた。

アロンアルファ

アロンアルファ耐衝撃 EXTRA(コニシ株式会社)を使用した。

ステンレス基板(レーザーカット)

特注品(新興精機, 10×40×0.2 mm, SUS304)を使用した。

### 2.3 測定機器

#### 核磁器共鳴(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

NMR 装置(FT-NMR JEOL ECX-400 日本電子製、399.78 MHz)を使用し、合成物の構造解析を行った。試料はクロロホルム-d 中で測定し、ケミカルシフトは  $\text{CHCl}_3$ (7.24ppm)を基準にした。

#### 分光エリプソメーター

分光エリプソメーター装置 Alpha-SE, KKb (J.A.Woollam Co.,Inc.)を用いた。測定波長 260~760nm、測定角度 75°、P4VP の屈折率  $n = 1.549$ 、PHEMA の屈折率  $n = 1.49$  を用いて測定した。

#### サイズ排除クロマトグラフィー(Size Exclusion Chromatography, SEC)

P4AS および P2VP の測定において、装置は HLC-8120GPC(東ソー製)を使用して、送液速度は 1.0 mL/min でカラムオーブンを 40 °C に設定して測定をした。溶離液はテトラヒドロフラン、分析カラムに TSKgel SuperHM-M(東ソー製)3 本と TSKguardcolumn SuperH-H(東ソー製)1 本を直列に連結した。標準サンプルは TSK 標準ポリスチレン(東ソー製),  $M_n = 109000, 706000, 427000, 190000, 96400, 37900, 18100, 10200, 5970, 2630, 1010, 104$ )を使用した。

P4VP の測定において、装置はインテリジェント HPLC ポンプ PU-980(日本分光製)、カラムオーブン CO-965(日本分光製)、インテリジェント示差屈折計 RID-20A(島津光製)を用い、カラムは TSKgel ALPHA-3000 (東ソー製)を 2 本連結したものを使用した。送液速度は 0.5 mL/min でカラムオーブン 40 °C に設定して測定を行った。溶媒は 0.05 M LiBr/DMF を用いた。標準サンプルは、TSK standard ポリスチレン(東ソー製)、 $M_n=2630, 5970, 10200, 96400, 427000, 1090000$  を使用した。

## 接触角測定

装置は Model Standard 100 (エキシマ)を用いた。イオン交換水 2  $\mu\text{L}$  滴下し、測定した。接触角  $\theta$  の求め方は、半円と直線の交点をそれぞれ点 A、P と決めた。次にこの点 A、P の垂直二等分線から垂直に直線を引き半円との交点を点 B と決めた。この点 A、P、B から角  $\angle APB$  を決めてこの角度を 2 倍にして、接触角  $\theta$  を求めた。

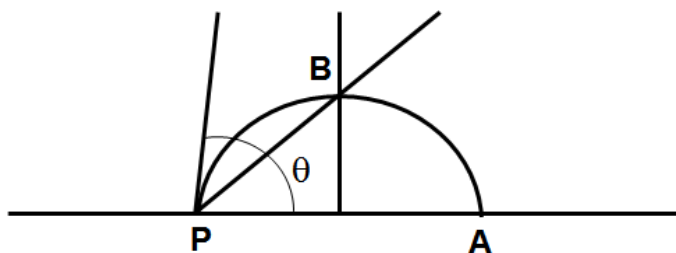


Figure 3. Angle of measurement method.

## 真空紫外光(VUV)

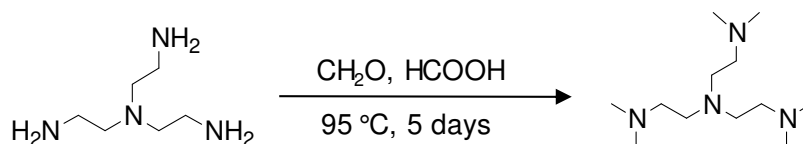
装置は H0017(ウシオ電機)、電源は B0005(ウシオ電機)を用いた。真空ポンプは GCD-050XA(アルバック)を使用した。

## 走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)

装置(JPK Instruments, NanoWizard 3)を使用し、AC モードで材料表面の表面粗さを解析した。カンチレバーは HyperDrive PPP-NCHAuD(長さ 125  $\mu\text{m}$ , ばね定数 42 N/m, 共振周波数 330 kHz, 曲率半径 7 nm, NANOSENSORS 製)を使用した。

## ・引張り試験機

装置は、島津製作所 EZ-LX を使用した。ロードセル 1 kN、引張り速度はせん断方面に  $1.0 \text{ mm min}^{-1}$  とした。

2.4 トリス(2-ジメチルアミノエチル)アミン(Me<sub>6</sub>TREN)の合成<sup>7</sup>

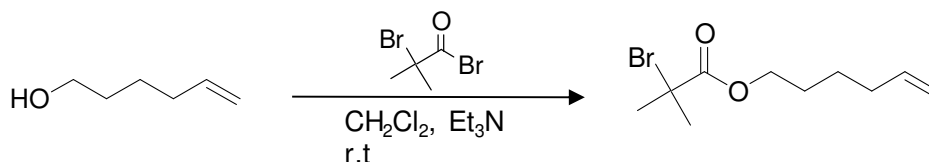
Scheme 1. Synthesis of tris(2-dimethylaminoethyl)amine

ギ酸(26.6 mL, 691 mmol) とホルムアルデヒド(22.6 mL, 823 mmol) を混合し、0 °C で 30 分かくはんした。この混合溶液に、トリス(2-アミノエチル)アミン (TREN) (5.0 mL, 33.6 mmol)と蒸留水 5.0 mL を滴下し、95 °C で 5 日間還流した。その後溶媒留去し、この溶液に 2 wt%水酸化ナトリウム水溶液を加え、塩化メチレンで 3 回抽出した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤ろ過後、溶媒留去した。しかし、十分な量の目的物は得られなかった。そのため、水層に水酸化ナトリウム約 19 g 加え、濃度を上げたところ 2 層に分離した。その溶液を塩化メチレンで再度抽出を行い、硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過した。その溶液を、上記の溶媒留去したナスフラスコに加え、再度溶媒留去した。その結果、暗橙色の粘性液体が得られた。その後、CaH<sub>2</sub> 存在下から減圧蒸留(76-78 °C/ 2 mmHg)したところ、無色透明の液体である Me<sub>6</sub>TREN を(5.79 g,74.8%)得た。合成確認は <sup>1</sup>H NMR により行った(Figure 19)。

<sup>1</sup>H NMR (δ: ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.24 (CH<sub>3</sub>, s, 18H), 2.37-2.40(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, q, *J* = 2.39, 6H), 2.60-2.62 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, q, *J* = 2.62, 6H).

## 2.5 表面開始剤の合成

## 2.5.1 5-ヘキセニル-2-ブロモイソブチレートの合成



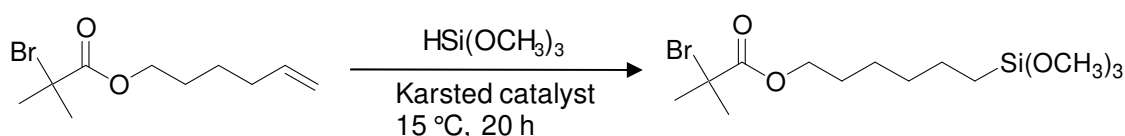
Scheme 2. Synthesis of 5-Hexenyl-2-bromoisobutyrate

窒素雰囲気下の三口フラスコに 5-ヘキセン-1-オール(10.0 mL, 84.8 mmol)に塩化メチレン(80.0 mL)、トリエチルアミン(17.0 mL, 122 mmol)を加え、滴下ロート中に 2-ブロモ-2-メチルプロピオニルブロミド(13.0 mL, 106 mmol)の塩化メチレン(15.0 mL)を加え氷浴中で滴

下した。滴下後、塩化メチレン(5.0 mL)で洗い込み、室温で一晩かくはんした。その後、反応溶液を分液ロートに移し飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、1N HCl、蒸留水の順で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別し溶媒留去後、減圧蒸留(68-79 °C/ 2 mmHg)を行った。無色透明の液体である 5'-ヘキセニル 2-ブロモイソブチレートを(13.5 g, 64%)得た。合成確認は  $^1\text{H}$  NMR 測定により行った(Figure 20)。

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ : ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.46-1.53 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_1$ , m, 2H), 1.67-1.74 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ , m, 2H), 1.93 ( $\text{CH}_3$ , s, 6H), 2.07-2.12 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ , q,  $J = 7.32$ , 2H), 4.16-4.20 ( $\text{COOCH}_2$ , t,  $J = 6.56$  2H), 4.96-5.05 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ , m, 2H), 5.75-5.85 ( $\text{CH}$ , m, 1H).

### 2.5.2 (2-ブロモ-2-メチル)プロピオニルオキシヘキシルトリメトキシシランの合成



Scheme 3. Synthesis of 5-Hexenyl-2-bromoisobutyrate

カルステッド触媒の存在下においてトリメトキシシランを用いた 5'-ヘキセニル 2-ブロモイソブチレートのヒドロシリル化によって合成した。

ヒートガンを用いてベーキングした三口フラスコに窒素雰囲気下で 5'-ヘキセニル 2-ブロモイソブチレート(2.51 g, 10.1 mmol)にトリメトキシシラン(2.56 g, 20.9 mmol)を加え氷浴中でカルステッド触媒を約 1 mL を滴下した。滴下後、15 °C で 20 時間かくはんさせた。得られた混合液中のトリメトキシシランを減圧留去した。残留物にヘキサン(20 mL)、少量の硫酸ナトリウムを加えて、かくはんした。得られた溶液を硫酸ナトリウムと少量のシリカゲル、ヘキサンの混合液を充填させたカラムクロマトグラフィーに通すことで触媒の除去を行い、溶媒留去した。得られた残留物を、減圧蒸留(120-123 °C/ 2 mmHg)を行い精製した。その結果、無色透明の液体である BHM (1.31 g, 35%)が得られた。合成確認は  $^1\text{H}$  NMR 測定により行った(Figure 21)。

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ : ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.630-0.670 ( $\text{CH}_2\text{-Si}$ , t,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 1.39 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ , br, 6H), 1.66-1.70 ( $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ , m, 2H), 1.93 ( $\text{CH}_3$ , s, 6H), 3.57 ( $\text{OCH}_3$ , s, 9H), 4.15-4.18 ( $\text{COOCH}_2$ , t,  $J = 6.6$ , 2H).

## 2.6 表面開始剤の表面固定化

## 2.6.1 シリコン基板の表面親水化

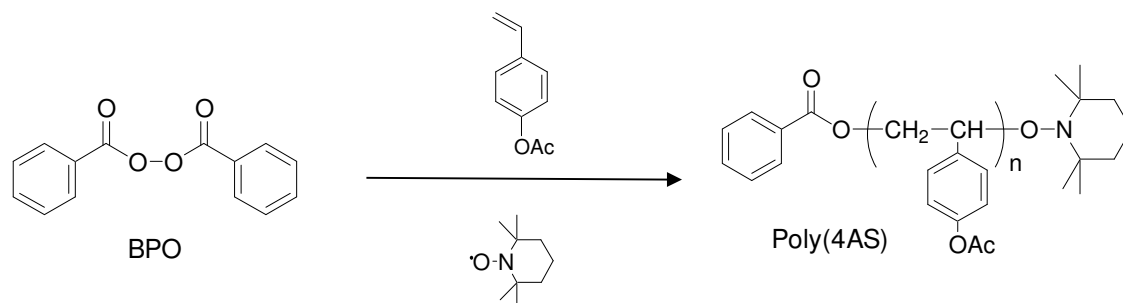
500 mL 三角フラスコにシリコン基板(約  $10 \times 40 \times 0.5 \text{ mm}^3$ )、硫酸(70.0 mL)、過酸化水素水(30.0 mL)を加え、 $100^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱した。加熱している間、5 分おきにガラス棒を用いてかくはんした。その後、シリコン基板は純水で洗浄し純水中で保管した。また、ピラニア溶液は硫酸ナトリウムを用いて処理した。

## 2.6.2 (2-ブロモ-2-メチル)プロピオニルオキシヘキシルトリメトキシシランの表面固定化

表面親水化シリコン基板の表面の水分をよくふき取った。続いて、グローボックス内窒素雰囲気下で試験管にシリコン基板、BHM(70.0  $\mu\text{L}$ )、トルエン(約 8 mL)を加えた。その後、 $30^\circ\text{C}$  で 3 時間バイオシェーカーを用いてかくはんした。その後、シリコン基板を溶液から取り出し、エタノールで洗浄した後、減圧下において  $100^\circ\text{C}$  で乾燥させた。

## 2.7 水素結合性ポリマーブラシの調製

## 2.7.1 ニトロキシドラジカル重合による 4-アセトキシスチレンの重合

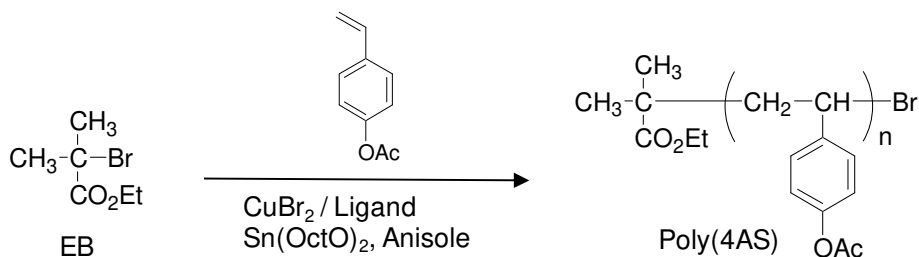


Scheme 4. NMP of 4AS

直径 16 mm 試験管に、BPO (3.6 mg,  $10.4 \mu\text{mol}$ )、TEMPO (3.6 mg,  $20.9 \mu\text{mol}$ )、4AS(1 mL,  $6.54 \text{ mmol}$ )を順番に加え、 $150^\circ\text{C}$  で 21 時間かくはんした。氷浴による冷却により反応停止後、重合溶液を少量の THF に溶解しメタノール中に沈殿させポリマーを回収した。その結果、白色固体である poly(4AS) (0.907g, 86%)が得られた。収率から算出される数平均分子量 ( $M_n(\text{calc})$ )は 43800 であった。ラジカル重合において、4AS の重合が進行することを確認した。



## 2.7.2 原子移動ラジカル重合による 4-アセトキシスチレンの重合



Scheme 5. ATRP of 4AS

直径 16 mm 試験管を減圧下、プラジェットを用いて加熱し乾燥させた。一つの試験管に CuBr、アミン系配位子を加え、Ar 置換を 5 回行った。そこに、溶媒を加え、凍結脱気を 3 回行った。もう一方の試験管に、4AS と約 0.2 M の EB 希釈溶液を加え、凍結脱気を 3 回行った。

その後、アミン系配位子、CuBr の混合溶液を 4AS、EB 混合溶液に加え、凍結脱気を 3 回行った。その後、それぞれ重合温度を変えて加熱し重合した。氷浴と空気酸化により反応停止後、重合溶液を少量の THF に溶解しメタノール中に沈殿させポリマーを回収した。反応条件および結果を Table 1 に示した。また、SEC 測定の結果を Figure 7 に示した。

Table 1. SI-ATRP of 4AS for 130 °C <sup>a</sup>

| run | Amount of reagents (μmol) |      |              | 4AS<br>mmol | solvent | temp<br>°C | time<br>h | yield <sup>c</sup><br>% | Mn×10 <sup>-3</sup> |      | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>e</sup> |
|-----|---------------------------|------|--------------|-------------|---------|------------|-----------|-------------------------|---------------------|------|---|
|     | EB                        | CuBr | Ligand       |             |         |            |           |                         | calc <sup>d</sup>   | obs  |   |
| 1   | 10.4                      | 10.2 | bpy/ 20.2    | 3.26        | IPA     | 80         | 2         | 0                       | 0                   | -    | -   |
| 2   | 10.4                      | 10.2 | bpy/ 20.2    | 3.26        | IPA     | 80         | 18        | 0                       | 0                   | -    | -   |
| 3   | 10.5                      | 9.73 | bpy/ 20.0    | 3.26        | Anisole | 120        | 4         | 0                       | 0                   | -    | -   |
| 4   | 10.5                      | 9.73 | bpy/ 20.0    | 3.26        | Anisole | 120        | 24        | 0                       | 0                   | -    | -   |
| 5   | 10.5                      | 10.0 | bpy/ 20.2    | 3.26        | DMSO    | 150        | 24        | 0                       | 0                   | -    | -   |
| 6   | 10.5                      | 10.0 | bpy/ 20.2    | 3.26        | DMSO    | 150        | 42        | 0                       | 0                   | -    | -   |
| 7   | 20.7                      | 39.1 | PMDETA/ 81.1 | 6.54        | Anisole | 130        | 18        | 76                      | 39.1                | 35.6 | 3.69  |
| 8   | 20.7                      | 40.5 | PMDETA/ 81.1 | 6.54        | Anisole | 130        | 24        | 73                      | 37.5                | 32.4 | 4.12  |

<sup>a</sup> EB = Ethyl-2-bromoisobutyrate, PMDETA = *N,N,N',N'',N'''*- Pentamethyldiethylene triamin. bpy = 2,2-bipyridine, IPA = Isopropanol, DMSO = Dimethyl sulfoxide. <sup>c</sup>Gravity. <sup>d</sup>M<sub>n</sub> (theo.) = [4AS]/[EB] × yield/ 100 × [MW of 4AS] + [MW of EB]. <sup>e</sup> Determined by spectroscopic SEC. <sup>f</sup> Determined by spectroscopic Ellipsometry.

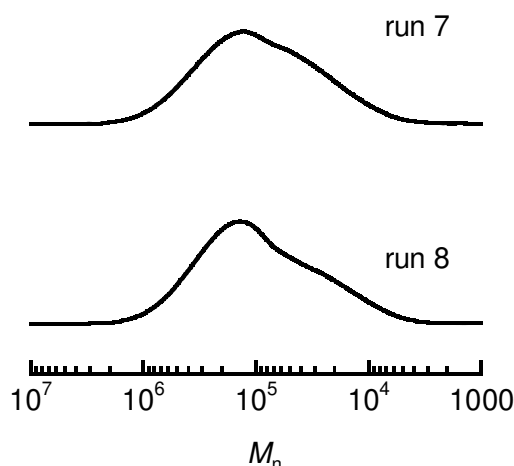


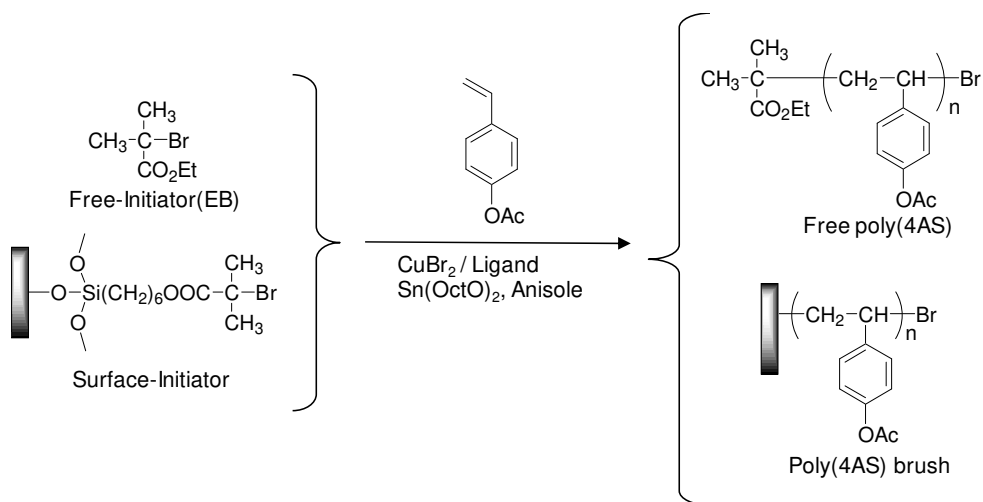
Figure 4. SEC curves of poly(4AS)

run 1~6 では、溶媒、反応時間、温度や時間などを検討した。run 1~2 においては、溶媒にイソプロパノールを用いて 80 °C で重合を行った。反応時間を変えて重合を行ったがポリマーは得られなかった。

次に、反応温度をあげるために run 3~4 では溶媒をアニソールにして重合を行った。しかし、run 1~2 と同様にポリマーが得られなかった。原因として挙げられるのは、アニソールに臭化銅(I)が溶解しないため、触媒溶液をモノマー溶液に加える際に臭化銅(I)の量が少なくなってしまったと考えられる。さらに、run 5~6 の重合では溶媒にジメチルスルホキシド(DMSO)を用いて 150 °C で重合した。しかしながら、DMSO とポリマーの分離が困難だったためポリマーを精製できなかった。

そこで、run 7~8 では重合溶液調製の際に触媒溶液とモノマー溶液に分けずに、1 つの試験管で重合を行った。その結果収率 76%、SEC 測定から算出した数平均分子量( $M_n(\text{obs})$ )が 35600 程度のポリマーが得られた。しかし、分子量分布( $M_w/M_n$ )が 3.69 や 4.12 と非常に広い値を示した。また、SEC カーブは 2 峰性を示しており、重合中にラジカルカップリングが生じて高分子量側にピークがシフトしていると考えられる。また、重合の際に 130 °C まですでに加熱しているため、重合時間が長くなるにつれて残存しているモノマー同士で熱による重合が起こっていると考えられる。

### 2.7.3 還元剤を伴う表面開始原子移動ラジカル重合によるポリ(4-アセトキシスチレン)ブラシの調製



Scheme 6. SI-AGER ATRP of 4AS

直径 16 mm 試験管に臭化銅(II)、4AS、配位子、Anisole と約 0.2 M の EB/Anisole 希釈溶液、表面開始剤固定化 Si 基板を加え、Ar バブリングによる脱気を 30 分間行った。その反応溶液に、2-エチルヘキサン酸スズ(II)を加え、凍結脱気を 2 回行った。その後、130 °C で加熱し重合を行った。氷浴による冷却と空気酸化により反応停止後、重合溶液を少量の THF に溶解しメタノール中に沈殿させポリマーを回収した。得られた基板は、ソックスレー抽出器を用いてトルエン溶媒により 6 時間洗浄した。反応条件および結果を Table 2 に示した。

Table 2. AGET ATRP of 4AS for 130 °C <sup>a</sup>

| run | Amount of reagents (μmol) <sup>b</sup> |                   |                            | 4AS<br>mmol | Sn(OctO) <sub>2</sub><br>μmol | time<br>h | yield <sup>c</sup><br>% | $M_n \times 10^{-3}$<br>calc <sup>d</sup> | thickness<br>(nm) |
|-----|--|-------------------|----------------------------|-------------|-------------------------------|-----------|-------------------------|---|-------------------|
|     | EB                                     | CuBr <sub>2</sub> | Ligand                     |             |                               |           |                         |   |                   |
| 9   | 10.1                                   | 20.2              | bpy/ 40.2                  | 6.52        | 21.6                          | 5         | 0                       | 0   | -                 |
| 10  | 10.1                                   | 20.1              | bpy/ 40.1                  | 6.54        | 21.6                          | 12        | 45                      | 47.1                                      | -                 |
| 11  | 10.1                                   | 20.2              | bpy/ 40.0                  | 6.52        | 21.6                          | 24        | 32                      | 33.8                                      | -                 |
| 12  | 10.1                                   | 20.5              | PMDETA/ 41.7               | 6.52        | 30.9                          | 24        | 0                       | 0   | -                 |
| 13  | 10.1                                   | 19.7              | PMDETA/ 41.7               | 6.54        | 30.9                          | 48        | 0                       | 0   | -                 |
| 14  | 10.1                                   | 20.5              | PMDETA/ 41.7               | 6.52        | 43.2                          | 24        | 50.8                    | 53.3                                      | -                 |
| 15  | 10.1                                   | 21.0              | PMDETA/ 41.7               | 6.52        | 43.2                          | 48        | 72.8                    | 76.4                                      | -                 |
| 16  | 4.80                                   | 10.7              | PMDETA/ 20.8               | 13.0        | 21.6                          | 7         | 62.4                    | 274                                       | -                 |
| 17  | 4.26                                   | 10.3              | PMDETA/ 20.8               | 13.0        | 21.6                          | 24        | 72.8                    | 426                                       | -                 |
| 18  | 5.20                                   | 10.3              | PMDETA/ 20.5               | 13.0        | 21.6                          | 24        | 90.5                    | 367                                       | 41                |
| 19  | 5.20                                   | 10.3              | PMDETA/ 20.5               | 13.0        | 21.6                          | 48        | 83.7                    | 340                                       | 44                |
| 20  | 20.4                                   | 41.2              | PMDETA/ 81.5               | 6.54        | 86.5                          | 2         | 0                       | 0   | -                 |
| 21  | 20.4                                   | 40.7              | PMDETA/ 81.5               | 6.54        | 86.5                          | 3         | 0                       | 0   | -                 |
| 22  | 20.4                                   | 41.6              | PMDETA/ 81.5               | 6.54        | 86.5                          | 18        | 55.2                    | 28.7                                      | 28                |
| 23  | 20.4                                   | 41.2              | PMDETA/ 81.5               | 6.54        | 86.5                          | 24        | 78.0                    | 40.6                                      | 41                |
| 24  | 20.4                                   | 40.7              | Me <sub>6</sub> TREN/ 81.0 | 6.54        | 86.5                          | 3         | 29.8                    | 15.5                                      | 9.3               |
| 25  | 20.7                                   | 40.3              | Me <sub>6</sub> TREN/ 81.0 | 6.54        | 86.5                          | 21        | 44.2                    | 22.6                                      | 9.8               |
| 26  | 20.4                                   | 41.2              | Me <sub>6</sub> TREN/ 81.0 | 6.54        | 86.5                          | 24        | 47.3                    | 24.6                                      | 8.7               |
| 27  | 5.20                                   | 10.3              | PMDETA/ 20.5               | 26.0        | 21.6                          | 24        | 87.7                    | 711                                       | -                 |
| 28  | 5.20                                   | 10.3              | PMDETA/ 20.5               | 26.0        | 21.6                          | 21        | 60.7                    | 492                                       | 67                |
| 29  | 5.20                                   | 11.2              | PMDETA/ 20.5               | 26.0        | 21.6                          | 24        | 81.6                    | 662                                       | 64                |
| 30  | 5.20                                   | 10.3              | PMDETA/ 20.5               | 26.0        | 21.6                          | 24        | 87.4                    | 177                                       | 54                |
| 31  | 5.20                                   | 11.2              | PMDETA/ 20.5               | 26.0        | 21.6                          | 48        | 89.8                    | 728                                       | 53                |
| 32  | 5.20                                   | 10.7              | PMDETA/ 20.5               | 26.0        | 21.6                          | 48        | 83.6                    | 170                                       | 61                |
| 33  | 5.20                                   | 10.3              | PMDETA/ 20.5               | 26.0        | 21.6                          | 72        | 126                     | 1020                                      | 60                |
| 34  | 5.20                                   | 11.2              | PMDETA/ 21.4               | 26.0        | 21.6                          | 93        | 92.2                    | 203                                       | 63                |

<sup>a</sup> EB = Ethyl-2-bromoisobutyrate, PMDETA = *N,N,N',N'',N'''*- Pentamethyldiethylene triamin. bpy = 2,2'-bipyridine, Me<sub>6</sub>TREN = tris(2-dimethylaminoethyl)amin, Sn(OctO)<sub>2</sub> = Tin(II) 2-ethylhexanoate. <sup>c</sup>Gravity. <sup>d</sup> $M_n$  (theo.) = [4AS]/[EB] × yield/ 100 × [MW of 4AS] + [MW of EB]. <sup>e</sup> Determined by spectroscopic Ellipsometry.

run 9~19 の重合においては、配位子や反応時間、触媒濃度、設計分子量を変えて検討を行った。run 9~11 においては、配位子に bpy を用いて重合を行ったが、24 時間の反応で 30% 程度の収率しか得られなかった。

そこで、run 12~19 の重合においては配位子に PMDETA を用いて重合を行った。その結果収率が向上し、24 時間で 90% 程度のポリマーが得られた。しかし、膜厚は 41 nm と低い値だった。

run 20~26 では、触媒の濃度を上げることで反応の進行を促進させることを試みた。しかし、収率の向上は見られなかった。

run 27~34 においては、膜厚を大きくするために設計分子量を大きくして重合した。その結果、膜厚 60~70 nm 程度の poly(4AS)ブラシが得られた。そのため、この条件で反応時間を変え重合を行い、SEC 測定から分子量および分子量分布の測定を行った。その結果を Table 3 に示した。また、それぞれの SEC カーブを Figure 8(a)に示した。さらに、 $M_n(\text{obs})$  と膜厚を Figure 8(b)に示した。

Table 3. AGET ATRP of 4AS for 130 °C <sup>a</sup>

| run | Amount of reagents (μmol) <sup>b</sup> |                   |        | 4AS<br>mmol | Sn(OctO) <sub>2</sub><br>μmol | time<br>h | yield <sup>c</sup><br>% | $M_n \times 10^{-3}$ |                  | $M_w/M_n^e$ | thickness <sup>f</sup><br>(nm) |
|-----|--|-------------------|--------|-------------|-------------------------------|-----------|-------------------------|----------------------|------------------|-------------|--------------------------------|
|     | EB                                     | CuBr <sub>2</sub> | PMDETA |             |                               |           |                         | calc <sup>d</sup>    | obs <sup>e</sup> |             |                                |
| 35  | 4.84                                   | 9.85              | 20.4   | 13.1        | 21.6                          | 1         | 33.9                    | 147                  | 82.9             | 2.46        | 63                             |
| 36  | 10.2                                   | 20.6              | 40.7   | 26.0        | 43.2                          | 3         | 40.2                    | 166                  | 74.2             | 2.38        | 16                             |
| 37  | 10.2                                   | 20.6              | 40.7   | 26.0        | 43.2                          | 18        | 72.6                    | 300                  | 84.0             | 2.38        | 63                             |
| 38  | 4.84                                   | 11.3              | 20.4   | 13.1        | 21.6                          | 21        | 75.0                    | 326                  | 77.2             | 3.50        | 59                             |
| 39  | 10.3                                   | 20.1              | 41.7   | 26.1        | 43.3                          | 21        | 87.7                    | 360                  | 88.0             | 2.62        | 79                             |
| 40  | 10.2                                   | 20.5              | 40.8   | 26.1        | 43.3                          | 45        | 76.0                    | 315                  | 60.3             | 2.67        | 45                             |

<sup>a</sup> EB = Ethyl-2-bromoisobutyrate, PMDETA = *N,N,N',N'',N'''*- Pentamethyldiethylene triamin, Sn(OctO)<sub>2</sub> = Tin(II) 2-ethylhexanoate. <sup>c</sup>Gravity. <sup>d</sup> $M_n$  (theo.) = [4AS]/[EB] × yield/ 100 × [MW of 4AS] + [MW of EB]. <sup>e</sup> Determined by spectroscopic SEC. <sup>f</sup> Determined by spectroscopic Ellipsometry.

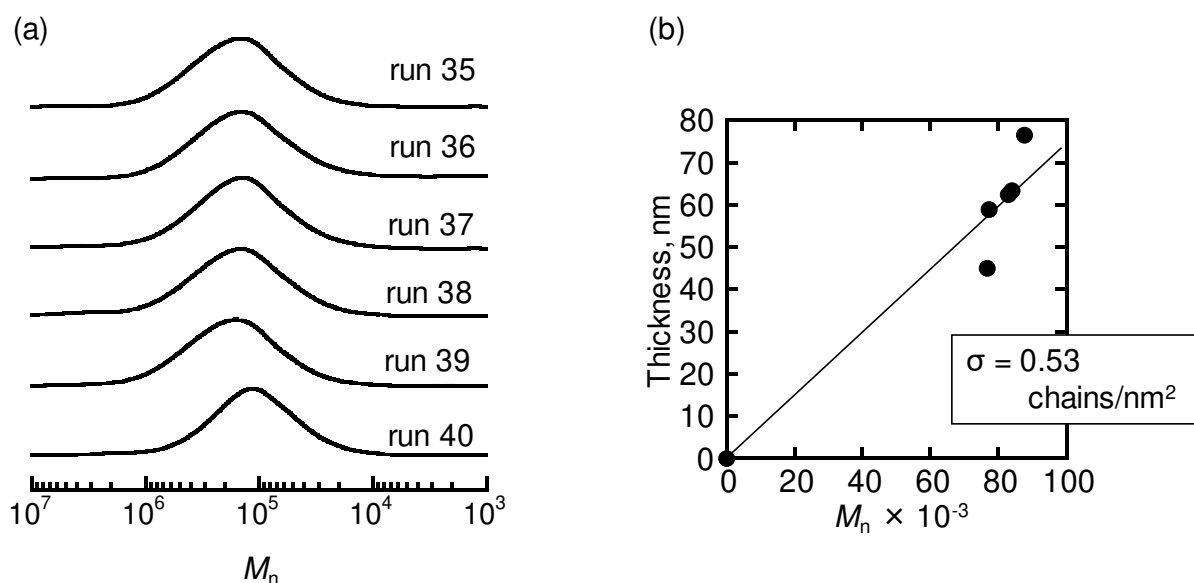
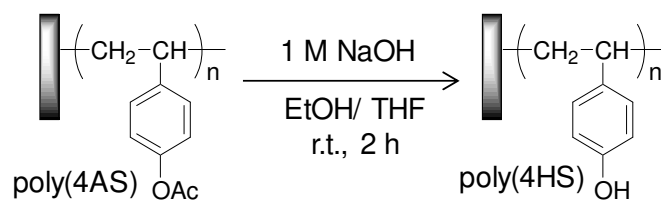


Figure 5. (a) SEC curves of 4AS and (b) relationship between brush thickness and  $M_n$  of free polymer.

run 35~40 においては、run 27~34 の条件を用いて反応時間を変えて重合した。反応時間の増加と共に収率が増加した。しかし、収率の増加に対して  $M_n(\text{obs})$  の増加がみられなかった。また、分子量分布が  $M_w/M_n=2.3\sim3.5$  と非常に広い値を示している。SEC カーブは単峰性であり顕著な差は見られず、 $M_n(\text{obs})$  も 74200~88000 と大きな変化がみられなかった。そのため、反応の初期において反応が失活していることが考えられる。今後さらに検討を重ね、分子量分布の狭いポリマーを得られるようにしたい。

それに対して、Figure 4(b)では  $M_n$  および膜厚をプロットしたところ、 $M_n$  の増加と共に膜厚が増加していることがわかる。また、この関係から単位面積あたりの基板表面に固定化された高分子鎖の本数(グラフト密度(chains/ nm<sup>2</sup>))を算出した。その結果、グラフト密度が 0.53 chains/ nm<sup>2</sup> の poly(4AS)ブラシが得られた。

## 2.7.4 ポリ(4-アセトキシスチレン)ブラシの脱保護の検討



Scheme 7. Deprotection of poly(4AS) brush

試験管に、poly(4AS)ブラシ、1 M-NaOH/エタノール溶液 2.0 mL, THF8.0 mL を加え、2 時間かくはんした。その後、エタノールにより洗浄し、膜厚測定および接触角測定を行った。その結果を Table 4 に、また 32a の対水接触角の画像を Figure 9 に示した。さらに、poly(4AS)ブラシおよび poly(4HS)ブラシの XPS 測定の結果を Table 5、Figure 10 および Figure 11 に示した。

Table 4. Deprotection of poly(4AS) brush

| run | Poly(4AS) brush |                              | Poly(4HS) brush |                              |
|-----|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|
|     | thickness (nm)  | water contact angle (degree) | thickness (nm)  | water contact angle (degree) |
| 28a | 68              | 69                           | 36              | 49                           |
| 28b | 60              | 73                           | 33              | 48                           |
| 32a | 61              | 75                           | 37              | 42                           |

 $\theta = 75$  degree $\theta = 42$  degree

Figure 6. Water contact angle of (d) poly(4AS) brush and (e) poly(4HS) brush.

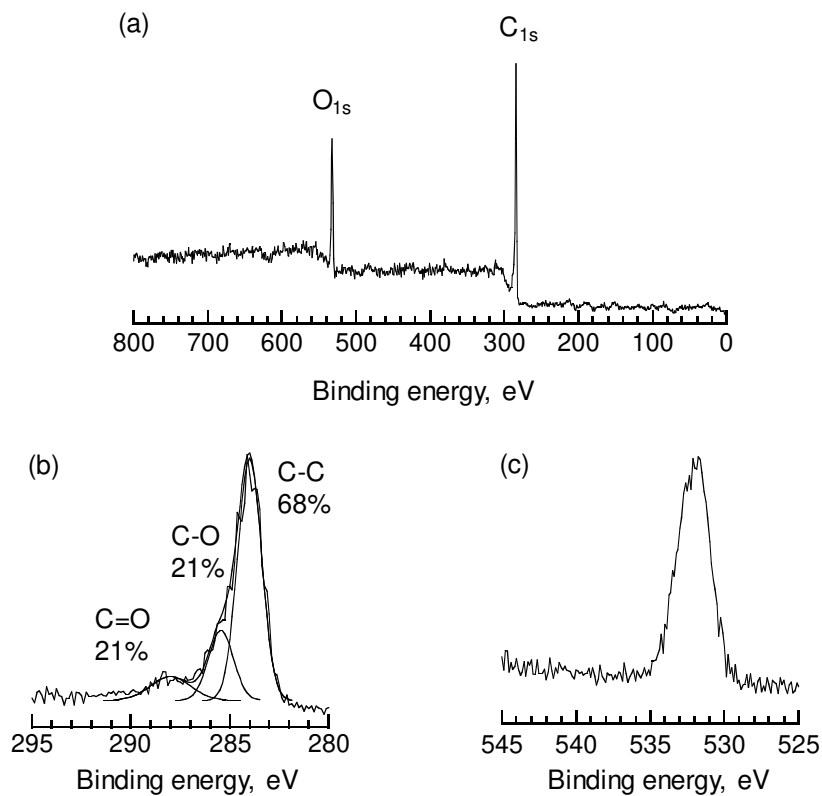


Figure 7. XPS spectra of poly(4AS) brush surface by (a)survey scan and narrow scan at (b) $C_{1s}$  region and (c) $O_{1s}$  region.

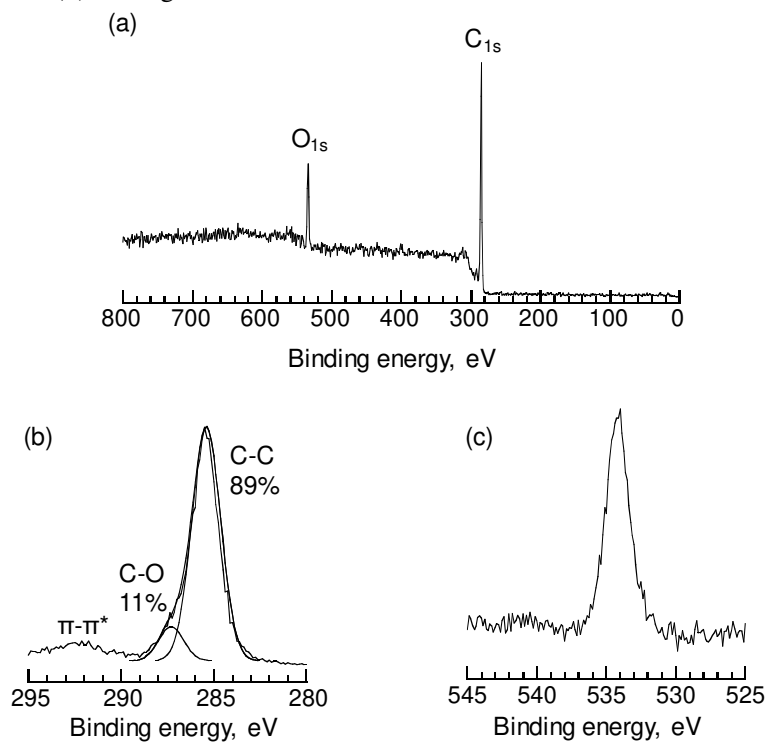


Figure 8. XPS spectra of poly(4HS) brush surface by (a)survey scan and narrow scan at (b) $C_{1s}$  region and (c) $O_{1s}$  region.



Table 4. Atomic ratio of poly(4AS) brush and poly(4HS) brush.

| Sample          |      | C <sub>1s</sub><br>(%) | O <sub>1s</sub><br>(%) |
|-----------------|------|------------------------|------------------------|
| Poly(4AS) brush | theo | 83                     | 17                     |
|                 | obs  | 81                     | 19                     |
| Poly(4HS) brush | theo | 89                     | 11                     |
|                 | obs  | 87                     | 13                     |

脱保護後には膜厚は 63 nm から 42 nm へと減少した。また、対水接触角も 75 度から 42 度まで減少した。また、XPS 測定の脱保護前の元素組成比が C/O = 81/19 と poly(4AS)の元素組成比とほぼ一致した。脱保護後も C/O = 87/13 と poly(4HS)の元素組成比とほぼ一致している。また C<sub>1s</sub> スペクトルにおいては、脱保護前は結合状態が C=O/ C-O/ C-C = 11/ 21/ 68 だが脱保護後には C=O/ C-O/ C-C = 0/ 11/ 89 とアセチル基のカルボニル由来のシグナルが消失していることから脱保護が定量的に進行したことが示唆される。しかし、XPS 測定において X 線の照射角度は 45 °であり、その場合の分析深さが数 nm 程度なので実際にはブラシ表面近傍の測定しか行えていない。したがって、ブラシの基板固定部分まで脱保護が進行しているかどうかは、未だ不明である。今後は、赤外分光光度計(IR)やラマン分光光度計を用いて、ブラシの基板固定部分の脱保護の確認を試みる。

また、仮に加水分解が定量的に進行したと考えると分子量は  $M_n = 84000$  から 63300 程度に減少する。これを Figure 4(b)に重ねたものを Figure 12 に示した。

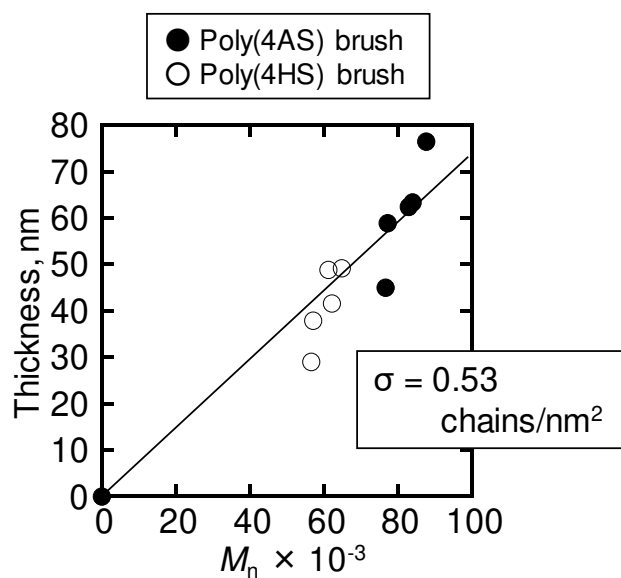
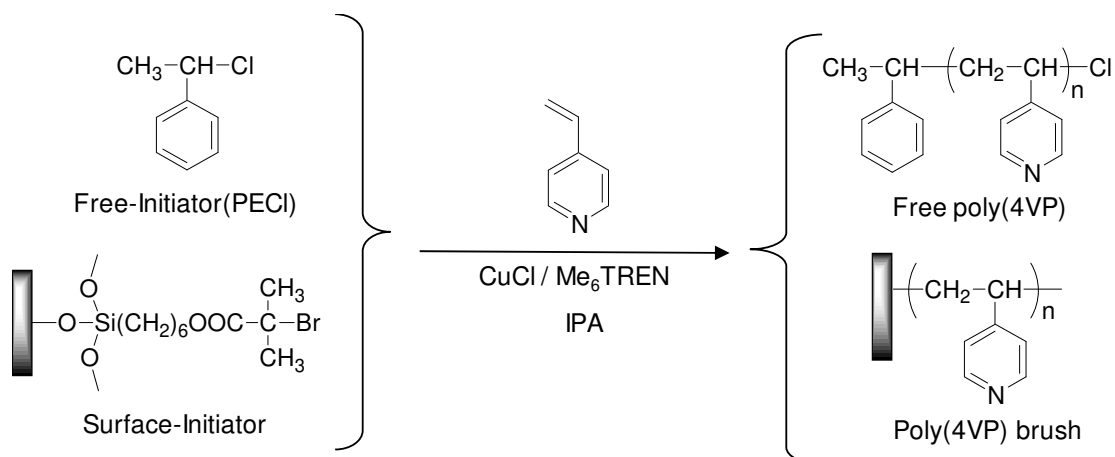


Figure 9. Relationship between brush thickness and  $M_n$  of free polymer before and after deprotection.

脱保護後のプロットが 4AS の重合直線とほぼ一致した。したがって、脱保護後もグラフト密度に大きな変化は見られないと考えられる。したがって、poly(4HS)ブラシのグラフト密度は  $0.53 \text{ chains/nm}^2$  とほぼ同等の値であると考えられる。また、アルカリ加水分解による高分子鎖の脱離や部分的な剥離は生じていないと考えられる。

2.7.5 表面開始原子移動ラジカル重合によるポリ(4-ビニルピリジン)ブラシの調製<sup>8</sup>

直径 16 mm 試験管を減圧下、プラジェットを用いて加熱し乾燥させた。一つの試験管に塩化銅(I)、Me<sub>6</sub>TREN、IPA を加え、Ar 置換を 5 回行った。そこに、イソプロパノールを加え、凍結脱気を 3 回行った。もう一方の試験管に、4VP と PCEI を加え、凍結脱気を 3 回行った。

その後、Me<sub>6</sub>TREN、塩化銅(I)の混合溶液を 4AS、PCEI 混合溶液に加え、凍結脱気を 3 回行った。その後、それぞれ重合温度を変えて加熱し重合した。氷浴と空気酸化により反応停止後、1 N 塩酸水溶液に溶解した後、メタノールに注ぎ込むことでポリマーを回収した。得られた基板はソックスレー抽出器を用いてメタノールで 5 時間洗浄した。反応条件および結果を Table 5 に示した。

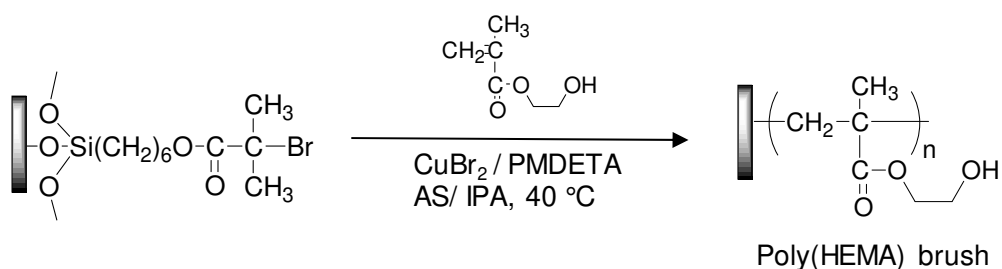
Table 5. SI-ATRP of 4VP<sup>a</sup>

| run | Amount of reagents (μmol) |      |                      | 4VP<br>mmol | temp<br>°C | time<br>h | yield <sup>c</sup><br>% | Mn×10 <sup>-3</sup><br>calc <sup>d</sup> | Thickness<br>nm |
|-----|---------------------------|------|----------------------|-------------|------------|-----------|-------------------------|--|-----------------|
|     | PCEI                      | CuCl | Me <sub>6</sub> TREN |             |            |           |                         |  |                 |
| 41  | 19.7                      | 60.6 | 60.9                 | 27.8        | 45         | 14        | 64                      | 95.2                                     | 103             |
| 42  | 20.3                      | 41.5 | 41.3                 | 27.8        | 45         | 24        | 41                      | 59.0                                     | 129             |
| 43  | 20.3                      | 41.5 | 41.3                 | 27.8        | 45         | 24        | 56                      | 80.2                                     | 115             |

<sup>a</sup> PCEI = (1-Chloroethyl)benzene, Me<sub>6</sub>TREN = tris(2-dimethylaminoethyl)amin. <sup>c</sup>Gravity. <sup>d</sup>M<sub>n</sub> (theo.) = [4AS]/[PCEI] × yield/ 100 × [MW of 4VP] + [MW of PCEI]. <sup>e</sup> Determined by spectroscopic Ellipsometry.

run 41~43 においては、塩化銅存在下イソプロパノール中で重合した。その結果約 100~130 nm の P4VP ブラシ薄膜が得られた。

### 2.7.6 還元剤を伴う表面開始原子移動ラジカル重合によるポリ(メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル)ブラシの調製



Scheme 9. SI-AGET ATRP of HEMA

直径 16 mm 試験管にスターラーチップ、臭化銅(II)、bpy、HEMA、イオン交換水 4 mL を加え、30 分間窒素置換した。さらに、アスコルビン酸(AS)水溶液と BHM を固定化した Si 基板を加えて 10 分間窒素置換した。その後、40 °C に加熱しかくはんした。氷浴と空気酸化により反応停止した。重合管から基板を取り出し、ソックスレー抽出器を用いてメタノールで 5 時間洗浄した。反応条件および結果を Table 6 に示した。

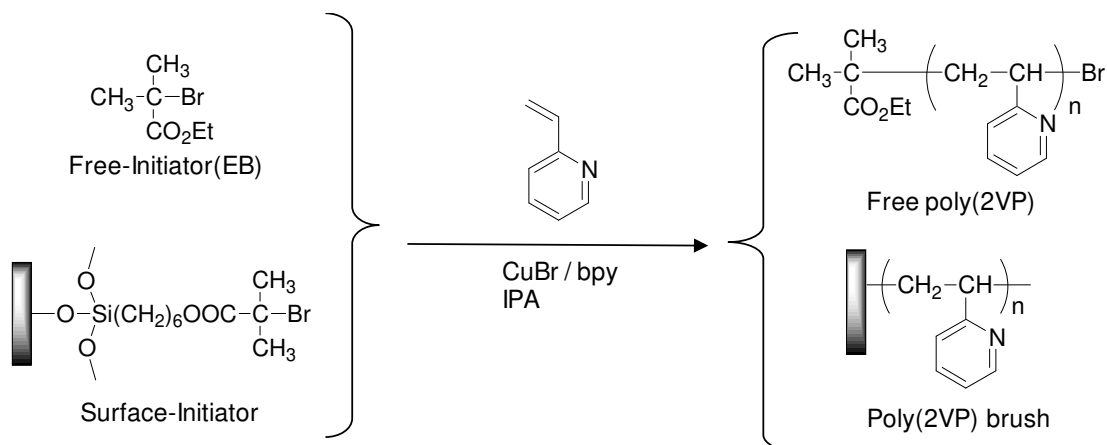
Table 6. AGET ATRP of HEMA for 30 °C <sup>a</sup>

| run | Amount of reagents (μmol) |      | HEMA<br>mmol | AS<br>μmol | time<br>h | Thickness <sup>b</sup><br>nm |
|-----|---------------------------|------|--------------|------------|-----------|------------------------------|
|     | CuBr <sub>2</sub>         | bpy  |              |            |           |                              |
| 44  | 29.6                      | 60.8 | 32.9         | 30.0       | 1         | 103                          |
| 45  | 30.0                      | 62.7 | 32.9         | 30.6       | 1         | 108                          |

<sup>a</sup> HEMA/ H<sub>2</sub>O = 4/ 4(mL), bpy = 2,2-bipyridine, HEMA = 2-hydroxyethyl methacrylate, AS = Ascorbic acid. <sup>b</sup> Determined by spectroscopic Ellipsometry.

run 44~45 の重合では、EB などのフリーの開始剤を加えずに重合を行った。その結果、反応時間 1 時間で、膜厚 103~108 程度のポリマーブラシ薄膜が得られた。

## 2.7.7 ATRP による 2VP の重合



Scheme 10. SI-ATRP of 2VP

直径 16 mm 試験管を減圧下、プラジェットを用いて加熱し乾燥させた。一つの試験管に CuBr、bpy を加え、Ar 置換を 5 回行った。そこに、IPA を加え、凍結脱気を 3 回行った。もう一方の試験管に、2VP と EB を加え、凍結脱気を 3 回行った。

その後、CuBr、bpy 混合溶液を 2VP、EB 混合溶液に加え、凍結脱気を 3 回行った。その後、それぞれ重合温度を変えて加熱し重合した。氷浴と空気酸化により反応停止後、THF に溶解し、メタノールに注ぎ込むことでポリマーを回収した。得られた基板はソックスレー抽出器を用いてメタノールで 5 時間洗浄した。反応条件および結果を Table 7 に示した。

Table 7. SI-ATRP of 2VP °C<sup>a</sup>

| run | Amount of reagents (μmol) |      |      | 2VP<br>mmol | temp<br>°C | time<br>h | yield <sup>c</sup><br>% | $M_n \times 10^{-3}$<br>calc <sup>d</sup> | Thickness <sup>e</sup><br>nm |
|-----|---------------------------|------|------|-------------|------------|-----------|-------------------------|---|------------------------------|
|     | EB                        | CuBr | bpy  |             |            |           |                         |   |                              |
| 46  | 40.0                      | 81.0 | 80.6 | 44.5        | 70         | 48        | 70                      | 82.0                                      | 78                           |
| 47  | 40.0                      | 79.6 | 80.6 | 55.6        | 70         | 48        | 63                      | 92.8                                      | 79                           |

<sup>a</sup> EB = Ethyl-2-bromoisobutyrate, PMDETA = *N,N,N',N'',N'''*- Pentamethyldiethylene triamin. bpy = 2,2-bipyridine, <sup>c</sup>Gravity. <sup>d</sup> $M_n$  (theo.) = [2VP]/[EB] × yield/ 100 × [MW of 2VP] + [MW of EB].

<sup>e</sup> Determined by spectroscopic Ellipsometry.

## 2.8 水素結合性ポリマーブラシを用いた接着特性解析

## 2.8.1 水素結合性ポリマーブラシの接触角測定

調製した水素結合性ポリマーブラシを用いて、大気中における水とジヨードメタンの静的接触角を測定した。液滴はいずれも  $2\ \mu\text{L}$  を滴下した。静的接触角をまとめたものを Figure 10 にまとめた。また、Owens-Wendt の式を用いて算出した表面自由エネルギー( $\gamma_{\text{sv}}$ )を Table 8 にまとめた。水およびジヨードメタンの表面自由エネルギーおよびその成分(Lifshitz-van der Waals ( $\gamma_{\text{LV}}^{\text{d}}$ )、酸・塩基成分( $\gamma_{\text{LV}}^{\text{p}}$ ))は、以下の  $\gamma_{\text{LV}}(\text{H}_2\text{O}) = 72.8\ \text{mN m}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{LV}}^{\text{d}}(\text{H}_2\text{O}) = 21.8\ \text{mN m}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{LV}}^{\text{p}}(\text{H}_2\text{O}) = 51.0\ \text{mN m}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{LV}}(\text{CH}_2\text{I}_2) = 50.8\ \text{mN m}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{LV}}^{\text{d}}(\text{CH}_2\text{I}_2) = 49.5\ \text{mN m}^{-1}$ , and  $\gamma_{\text{LV}}^{\text{p}}(\text{CH}_2\text{I}_2) = 1.3\ \text{mN m}^{-1}$  を用いた。

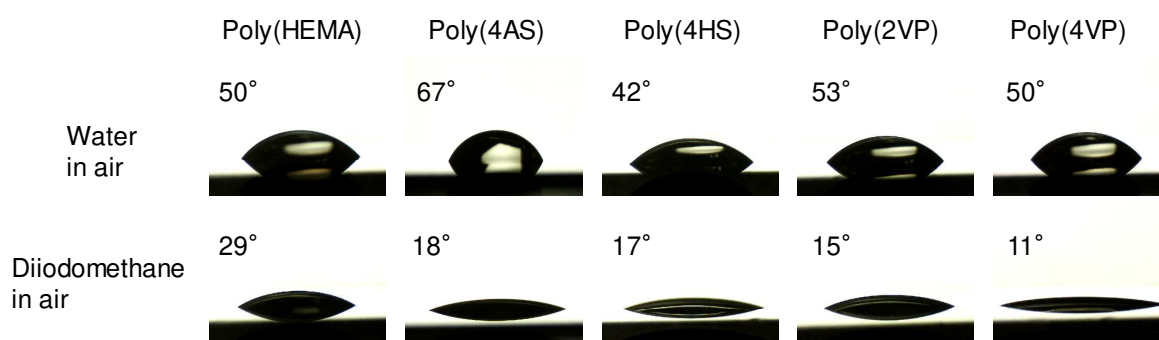


Figure 10. Photograph of water or diiodomethane droplets on various polymer brushes.

Table 8. Static water contact angle and surface free energy ( $\gamma_{\text{sv}}$ ) of polymer brushes<sup>a</sup>

|  | Polymer brushes |              |              |              |              |
|--|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|  | Poly(HEMA)      | Poly(4AS)    | Poly(4HS)    | Poly(2VP)    | Poly(4VP)    |
| $\theta(\text{H}_2\text{O})$ , deg                   | $50 \pm 1.0$    | $67 \pm 1.0$ | $42 \pm 1.5$ | $53 \pm 1.7$ | $50 \pm 1.1$ |
| $\theta(\text{CH}_2\text{I}_2)$ , deg                | $29 \pm 0.6$    | $18 \pm 0.3$ | $17 \pm 1.0$ | $15 \pm 0.6$ | $11 \pm 0.5$ |
| $\gamma_{\text{sv}}$ , $\text{mN m}^{-1}$            | 55.0            | 50.1         | 60.9         | 56.1         | 58.0         |
| $\gamma_{\text{sv}}^{\text{d}}$ , $\text{mN m}^{-1}$ | 34.1            | 42.2         | 36.9         | 39.4         | 39.6         |
| $\gamma_{\text{sv}}^{\text{p}}$ , $\text{mN m}^{-1}$ | 20.9            | 7.9          | 24.0         | 16.7         | 18.4         |

<sup>a</sup> Static contact angle was measured with  $2\ \mu\text{L}$  of water. Surface free energy was determined by the Owens-Wendt equation.

すべてのポリマーブラシ表面は、表面自由エネルギーが  $50\text{--}60\ \text{mN m}^{-1}$  と比較的親水性の値を示した。

## 2.8.2 水素結合性ポリマーの溶解性試験

接着に用いる各ポリマーの溶解性を以下の Table 9 に示した。

Table 9. Solubility of poly(HEMA), poly(4AS), poly(4HS), poly(2VP) and poly(4VP)<sup>a</sup>

|                | poly(HEMA) | poly(4AS) | poly(4HS) | poly(2VP) | poly(4VP) |
|----------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>n</i> -ヘキサン | I          | I         | I         | I         | I         |
| ベンゼン           | I          | S         | I         | S         | I         |
| トルエン           | I          | S         | I         | S         | I         |
| ジクロロメタン        | I          | S         | I         | S         | S         |
| クロロホルム         | I          | S         | I         | S         | S         |
| THF            | I          | S         | S         | S         | S         |
| アセトン           | Sw         | S         | S         | S         | S         |
| ピリジン           | S          | S         | I         | S         | S         |
| DMF            | S          | S         | S         | S         | S         |
| DMAc           | S          | S         | S         | S         | S         |
| 2-プロパノール       | Sw         | I         | S         | S         | S         |
| エタノール          | S          | I         | S         | S         | S         |
| メタノール          | S          | I         | S         | S         | S         |
| water          | I          | I         | I         | I         | I         |

<sup>a</sup> Remarks: S = soluble, I = insoluble, Sw = swelling.

ポリマーブラシ表面が比較的親水性だったのに対し、どのポリマーにおいても水に対して不溶であった。Poly(HEMA)およびpoly(4HS)においてはメタノールやエタノール、DMAc、DMF などの極性の高い有機溶媒に対して溶解した。Poly(2VP)および poly(4VP)も同様に極性の高い有機溶媒に対して可溶だった。

## 2.8.3 ポリマーブラシの膨潤率測定

ポリマーブラシの一部をスクラッチしその境界断面を AFM により大気中、水中、メタノール中で観察した。カンチレバーは HyperDrive PPP-NCHAuD(長さ 125  $\mu\text{m}$ 、バネ定数 42 N/m、共振周波数 330 kHz、曲率半径 7 nm)を使用した。その結果を Figure 11 に示した。

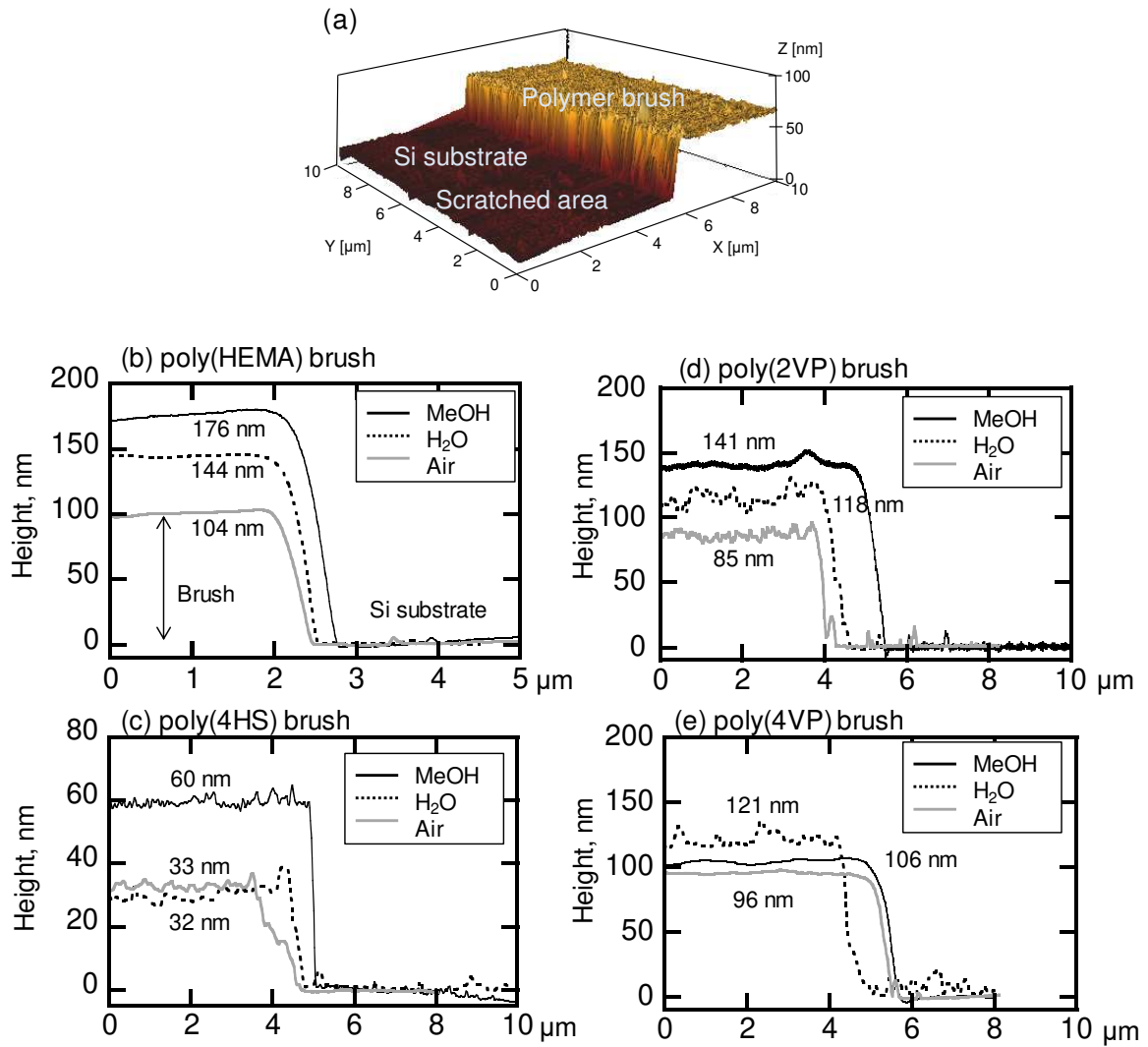


Figure 11. (a) Three-dimensional AFM image of boundary area of partially-scratched poly(4HS) brush on Si substrate and cross-sectional profile of (b) poly(HEMA) brush, (c) poly(4HS) brush, (d) poly(2VP) brush and (e) poly(4VP) brush surface at the boundary area in air, water and methanol.



灰色線が大気中、点線が水中、黒い実線がメタノール中の断面プロファイルを示す。poly(HEMA)ブラシにおいては、水中では 144 nm、メタノール中では 176 nm の膜厚を示し、大気中に比べ膜厚が増大した。同様に poly(2VP)ブラシにおいても水中、メタノール中どちらも膜厚が増大し、膨潤挙動を示した。poly(4HS)ブラシの場合、大気中、水中において膜厚はいずれも 32 ~ 33 nm であり、両者に顕著な差は見られなかったが、メタノール中においては 60 nm まで膨潤し、膜厚は水中の約 2 倍に達している。それに対して、poly(4VP)ブラシの場合には、大気中、メタノール中で膜厚が 100~102 nm と顕著な差が見られず、また水中においても膜厚 115 nm とわずかに膨潤した。poly(4VP)ブラシの場合、分子鎖同士の間相互作用が強く働き、良溶媒においてもブラシに溶媒が入り込みにくいため膨潤しにくいと考えられる。

#### 2.8.4 接着面引張り法(Lap shear) による接着評価<sup>11</sup>

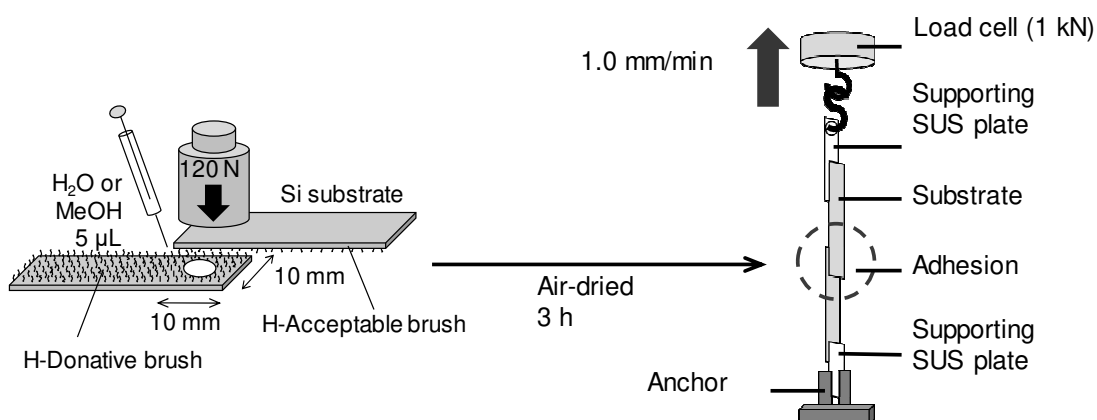


Figure 12. Schematic view of the adhesion process of polymer brushes, and the lap shear test setup using a tensile tester.

ポリマーブラシを調整した基板にアロンアルファを用いてステンレス板を接着させた ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ )。ポリマーブラシ固定化基板端  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  部分に水およびメタノール 5  $\mu\text{L}$  を滴下し、両者を貼り合せ約 120 N の荷重を加えて大気中 3 時間静置した。接着した基板を引っ張り試験機(島津製 EZ-LX)に取り付け、引っ張りせん断接着強度を測定した。水およびメタノールをもちいた接着評価の結果を Table 10, Table 11 に示した。また、共同研究者の志田および泉の結果もふまえまとめた物を、Figure 13、Figure 14 に示した。

Table 10. The adhesion evaluation by Lap Shear with water.

| run | Sample<br>(Thickness) |                   | 破断強度<br>(N) | 接着面積<br>(mm <sup>2</sup> ) | 接着強度<br>(MPa) |
|-----|-----------------------|-------------------|-------------|----------------------------|---------------|
| 1   | poly(4HS) (47 nm)     | poly(4VP) (93 nm) | 0           | -                          | 0             |

Table 11. The adhesion evaluation by Lap Shear with methanol.

| run | Sample<br>(Thickness) |                    | 破断強度<br>(N) | 接着面積<br>(mm <sup>2</sup> ) | 接着強度<br>(kPa) |
|-----|-----------------------|--------------------|-------------|----------------------------|---------------|
| 2   | poly(4HS) (37 nm)     | poly(4HS) (38 nm)  | 0           | -                          | 0             |
| 3   | poly(4HS) (36 nm)     | poly(4VP) (104 nm) | 83.0        | 11.25×10.00                | 738           |
| 4   | poly(4HS) (33 nm)     | poly(4VP) (109 nm) | 110         | 11.30×9.45                 | 1035          |
| 5   | poly(4HS) (38 nm)     | poly(4VP) (95 nm)  | 6.78        | 9.90 × 7.70                | 88.9          |
| 6   | poly(4HS) (31 nm)     | poly(4VP) (103 nm) | 53.5        | 8.75 × 8.10                | 755           |
| 7   | poly(4HS) (62 nm)     | poly(4VP) (78 nm)  | ~0          | 10.0 × 10.0                | ~0            |
| 8   | poly(4HS) (49 nm)     | poly(4VP) (79 nm)  | 45.46       | 11.10 × 9.45               | 433           |
| 9   | poly(4HS) (38 nm)     | poly(4VP) (87 nm)  | 17.40       | 11.20 × 9.15               | 170           |
| 10  | poly(4HS) (34 nm)     | poly(4VP) (85 nm)  | 42.89       | 11.25 × 10.20              | 374           |

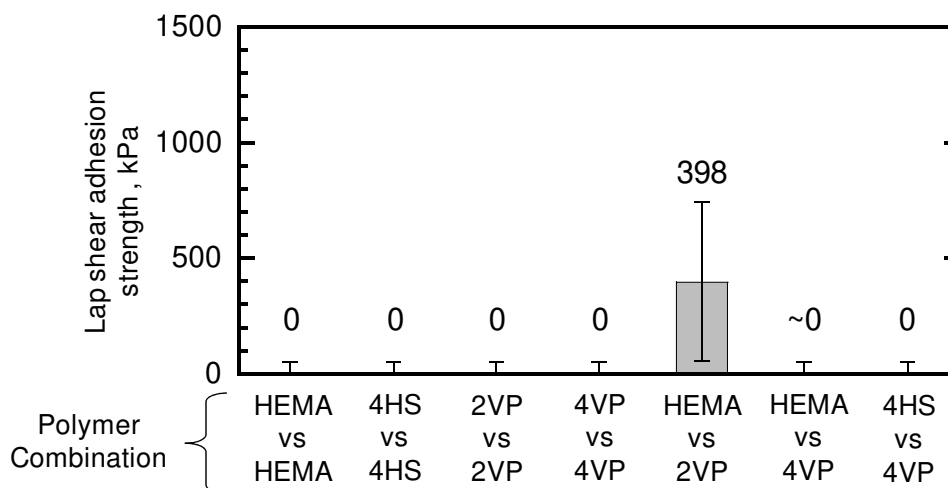


Figure 13. Lap shear adhesion strength of polymer brush-immobilized silicon substrates by binding with 5  $\mu$ L of water under a pressure of 120 N, and successive air drying for 3 h. Adhesion strength was measured at 298 K in an ambient atmosphere. The crosshead speed was set to 1 mm min<sup>-1</sup> in tensile mode.

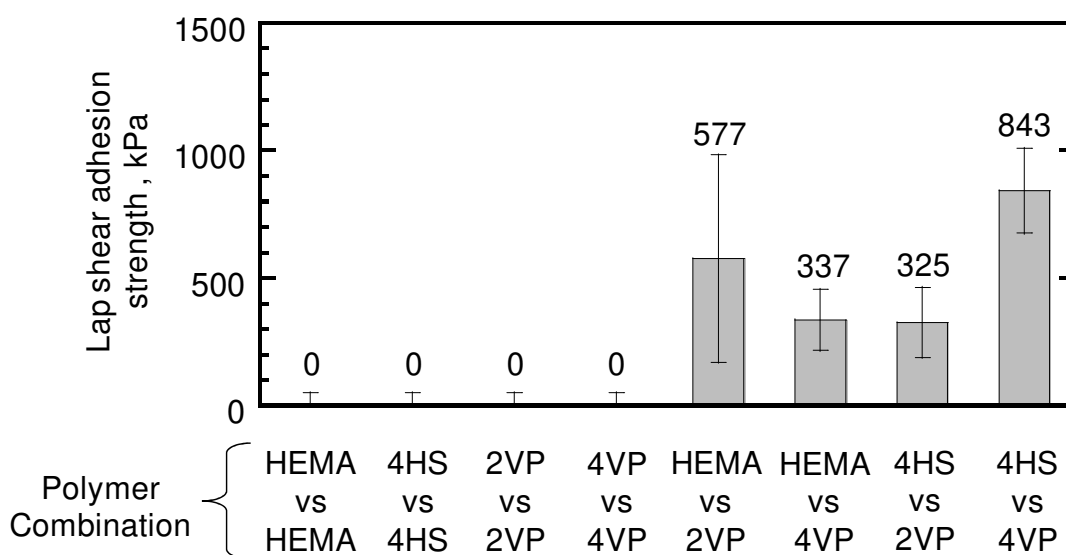


Figure 14. Lap shear adhesion strength of polymer brush-immobilized silicon substrates by binding with 5  $\mu\text{L}$  of methanol under a pressure of 120 N, and successive air drying for 3 h. Adhesion strength was measured at 298 K in an ambient atmosphere. The crosshead speed was set to 1 mm  $\text{min}^{-1}$  in tensile mode.

水を用いた接着の場合、ほとんどの場合において大きな接着強度は示さなかったが、poly(HEMA)と poly(2VP)ブラシの組み合わせでは 398 kPa の接着強度を示した。また、poly(HEMA)と poly(4VP)の組み合わせにおいては、乾燥後持ち上げると張り付いたままであったが、わずかな衝撃で基板が剥離した。そのため、接着強度の測定までにはいかなかった。poly(HEMA)および poly(2VP)ブラシは、2.12 項で述べたように、水を挟み込むことによりブラシが十分に膨潤するため水を挟み込むことにより分子鎖混合が生じ、接着強度が増大したと考えられる。そのため、poly(4HS)や poly(4VP)ブラシを用いた場合、水中においてブラシが膨潤せず接着しなかったと考えられる。

それに対し水の代わりにメタノールを用いた場合は、同種ブラシ同士の組み合わせでは基板は接着せず、プロトン供与性ブラシとプロトン受容性ブラシを貼り合わせた時のみ接着した。水酸基はプロトン供与体だけでなくプロトン受容体としても働くため、poly(HEMA)や poly(4HS)ブラシ同士においても水素結合を形成することが可能であるが、相互作用が弱く接着には至らなかったと考えられる。poly(HEMA)と poly(2VP)および poly(4VP)の組み合わせの引張りせん断接着強度はそれぞれ 577 kPa および 337 kPa だった。

poly(HEMA)と poly(2VP)の接着強度は、水を挟み込んだ場合に比べ大きな値を示した。引張せん断接着強度が 577 kPa の場合、1 cm<sup>2</sup> の接着面積で約 5.6 kg の重りを吊り下げることが可能である。poly(HEMA)と poly(2VP)および poly(4VP)の組み合わせにおいては、メタノールを挟み込むことでポリマーブラシが水を挟み込んだ場合に比べより膨潤し、ブラシ同士の分子鎖混合が誘発され、多点で水素結合が形成されたと考えられる。その結果、より大きな接着強度を示したと考えられる。

それに対して poly(4HS)と poly(4VP)の組み合わせにおける接着強度は 843 kPa を示し、poly(HEMA)ブラシとの組み合わせよりも強く接着した。一般に、フェノール性水酸基は、アルコール性水酸基よりも大きな双極子モーメントおよび誘電率を有する。そのため、poly(HEMA)に比べ poly(4HS)との組み合わせがより強く接着したと考えられる。poly(4HS)と poly(2VP)の組み合わせでの接着強度は 325 kPa と poly(4HS)との接着よりも弱い値を示した。この場合、ブラシの膨潤した構造よりも置換基の位置が大きく影響していると考えられる。4HS のパラ位の水酸基は 2VP のオルト位の窒素に比べ、立体障害の少ない 4VP のパラ位の窒素とより強く相互作用するためより強く接着したと考えられる。

以上のことから、この接着機構においては水素結合官能基の相互作用の強さだけでなく、ポリマーブラシの膨潤挙動や分子鎖の絡み合いの影響が大きく関わっていることが明らかとなった。

## 2.8.5 接着前後におけるポリマーブラシの表面解析

Poly(4HS)および poly(4VP)ブラシの接着前と引張り試験を行い、剥離後の破断面を AFM により観察し、また XPS 測定を行った。その結果を Figure 15、Figure 16 に示した。

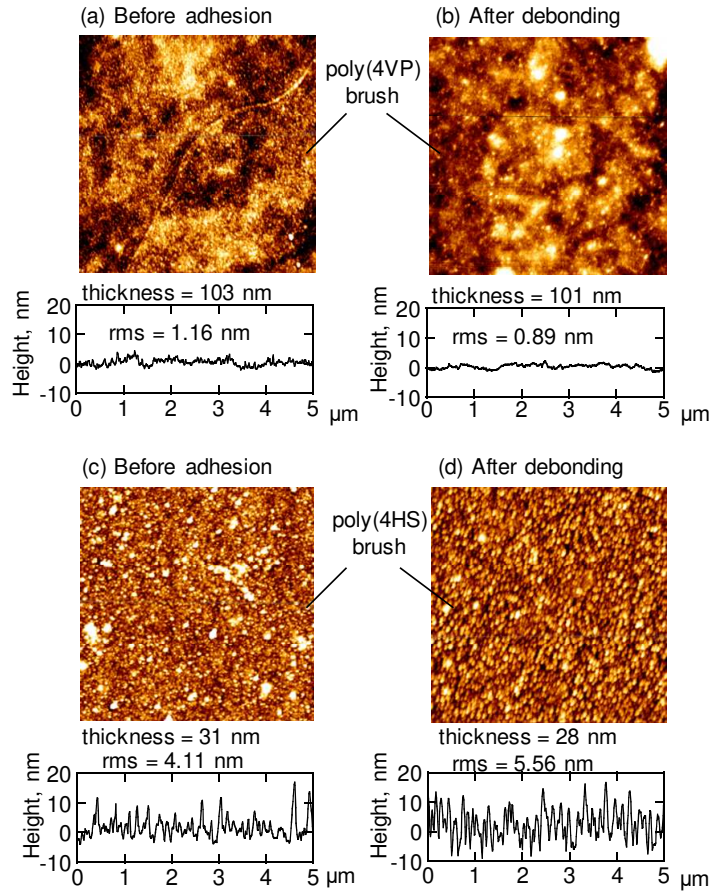


Figure 15. AFM image and cross-sectional profile of poly(4VP) brush (a) before and (b) after debonding, and poly(4HS) (c) before and (d) after debonding by lap shear test in air.

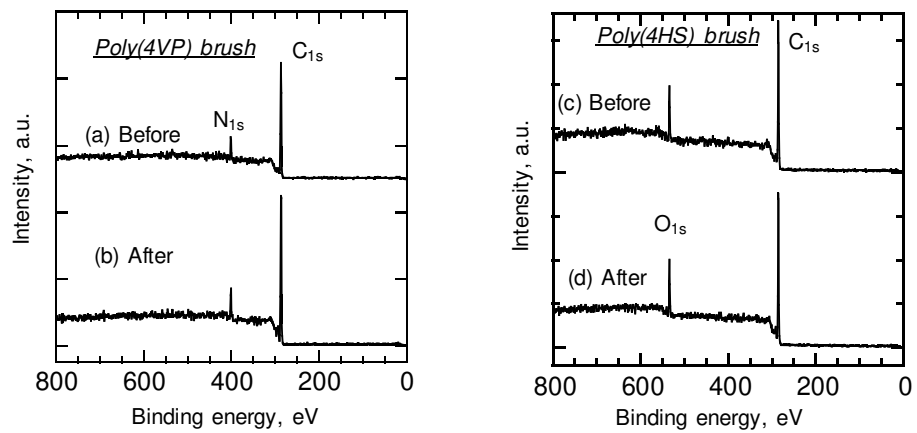


Figure 16. Wide-scan XPS spectra of poly(4VP) brush (a) before and (b) after debonding, and poly(4HS) (c) before and (d) after debonding by lap shear test.

poly(4HS)ブラシにおいては接着前と剥離後の破断面において膜厚は 31 nm から 28 nm、表面粗さは  $RMS = 4.11$  nm から 5.56 nm と、ともに顕著な変化がみられなかった。また、XPS 測定においては、接着前と剥離後どちらも炭素の元素組成比が 86%、酸素が 14%と化学組成に顕著な差はみられなかった。また、対向するポリマーブラシの窒素のシグナルが見られないため、凝集破壊により poly(4VP)ブラシの一部が poly(4HS)ブラシの表面に残存するなどの現象は生じなかったと考えられる。同様に、poly(4VP)ブラシにおいても接着前と剥離後の破断面の膜厚は 103 nm から 101 nm、表面粗さは 1.16 nm から 0.89 nm と大きな変化はみられなかった。また元素組成比も同様に、炭素が 89%から 88%、窒素が 11%から 12%と顕著な差はみられなかった。破断面において酸素のシグナルは見られず、凝集破壊は生じていないと考えられる。したがって、基板の剥離はブラシ界面で生じており、剥離後もポリマーブラシが残存していると考えられる。

また、poly(4HS)ブラシにおいては、表面粗さが 4.11 nm と poly(4VP)ブラシの 1.16 nm に比べ大きい値になった。また、表面粗さの最大値は 10 nm 程度であるため、poly(4VP)ブラシのような比較的平滑なブラシ界面に比べてアンカー効果や絡み合い効果が生じ、接着強度が増大している可能性も考えられる。また、2.7.3 で示している通り、poly(4AS)の分子量分布が 2.38~3.50 と非常に広い値を示している。そのため、ポリマーブラシの分子鎖の長さに違いが生じ、対向するポリマーブラシが入り込む空間が増え、ブラシの絡み合いが起こりやすくなると考えられる。同様に、グラフト密度が小さくなるにつれて対向するポリマーブラシが入り込む空間が増えると考えられる。さらには、数平均分子量の違いによってブラシ鎖の長さや分子の運動性が変わると考えられる。したがって、これらの機構が接着強度にどのように寄与しているのか検討する必要がある。そのために、設計通りの分子量や分子量分布の狭いポリマーが必要不可欠である。したがって第4章では、poly(4HS)の前駆体である 4AS の精密重合を試みた。

## 2.8.6 P4HS と P4VP ブラシを用いた繰り返し接着の検討

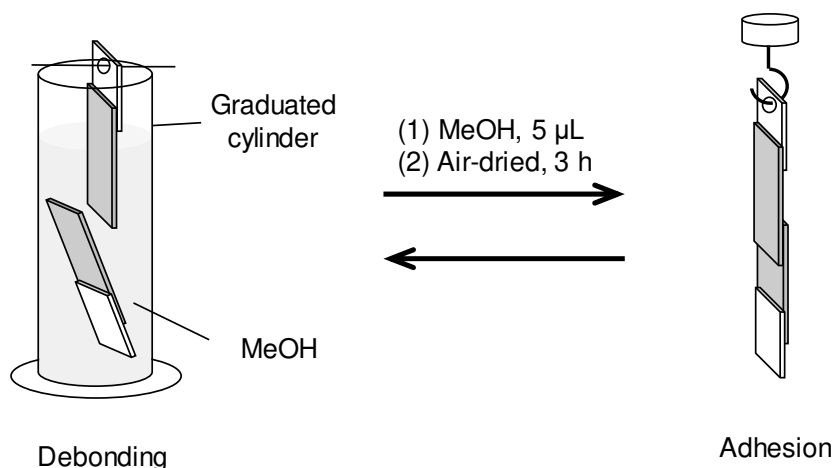


Figure 17. Adhesion and debonding with poly(4HS) and poly(4VP) brushes.

ポリマーブラシ固定化基板端  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  部分にメタノール  $5 \text{ }\mu\text{L}$  を滴下し、両者を貼り合わせ約  $120 \text{ N}$  の荷重を加えて大気中 3 時間静置した。張り合わせた基板をメタノールに浸漬し剥離した。剥離した基板を再度張り合わせ、基板にアロンアルファを用いてステンレス板を接着させた ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ )。一回剥離した場合を二回接着、二回剥離した場合を 3 回接着とした。この接着した基板を引っ張り試験機(島津製 EZ-LX)に取り付け、引っ張りせん断接着強度を測定した。結果を Table 12 に示した。また、1 回目の接着の結果も含めまとめたものを Figure 18 に示した。

Table 12. The adhesion evaluation by Lap Shear with MeOH

| run | Sample<br>(Thickness) |                    | 接着回数 | 破断強度<br>(N) | 接着面積<br>( $\text{mm}^2$ ) | 接着強度<br>(kPa) |
|-----|-----------------------|--------------------|------|-------------|---------------------------|---------------|
| 1   | poly(4HS) (38 nm)     | poly(4VP) (95 nm)  | 2    | 7.72        | $8.55 \times 9.75$        | 92.6          |
| 2   | poly(4HS) (39 nm)     | poly(4VP) (130 nm) | 2    | 0           | -                         | 0             |
| 3   | poly(4HS) (39 nm)     | poly(4VP) (109 nm) | 2    | 9.44        | $8.55 \times 9.75$        | 153           |
| 4   | poly(4HS) (38 nm)     | poly(4VP) (130 nm) | 2    | 13.6        | $10.0 \times 10.4$        | 132           |
| 5   | poly(4HS) (39 nm)     | poly(4VP) (103 nm) | 3    | 13.4        | $7.90 \times 5.80$        | 291           |
| 6   | poly(4HS) (39 nm)     | poly(4VP) (115 nm) | 3    | 0           | -                         | 0             |
| 7   | poly(4HS) (29 nm)     | poly(4VP) (42 nm)  | 3    | ~0          | $10.0 \times 5.00$        | ~0            |
| 8   | poly(4HS) (28 nm)     | poly(4VP) (58 nm)  | 3    | 1.93        | $8.40 \times 9.40$        | 24.4          |

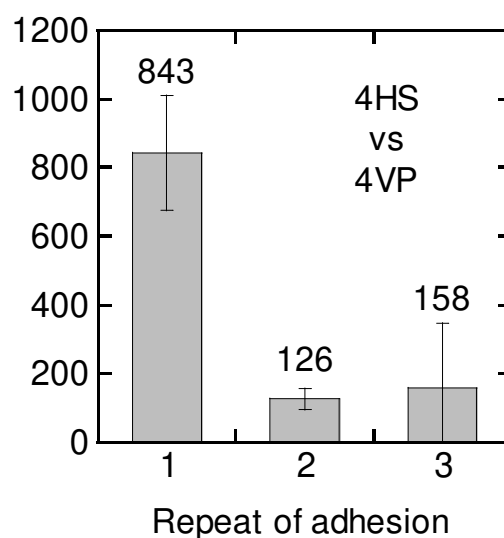


Figure 18. Adhesion and debonding with P4HS and P4VP brushes.

一度貼り合わせたポリマーブラシ固定化基板をメタノールに浸漬したところ、数分から数日の間で基板が剥離した。これは、メタノールが接着界面に浸透することで、ポリマーブラシ同士の水素結合にメタノールが介在して結合の交換が生じることで水素結合を弱めるためであると考えられる。また、高分子鎖同士が水素結合を形成するよりも、高分子鎖が低分子と水素結合を形成しエントロピーが増大の方向に進み接着強度が低下するためであるとも考えられる。この剥離した基板を再度張り合わせ、引っ張りせん断接着強度を測定した。一回目の接着に比べ二回目、三回目の接着強度が低い値を示したが、繰り返し複数回の接着が可能であることを確認した。

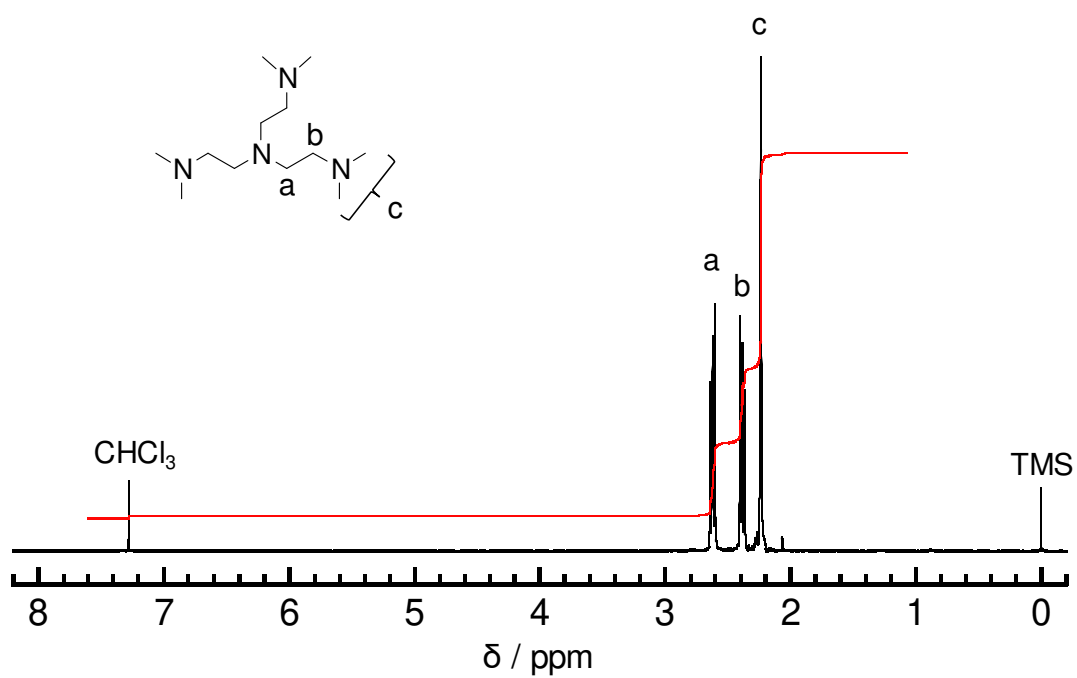
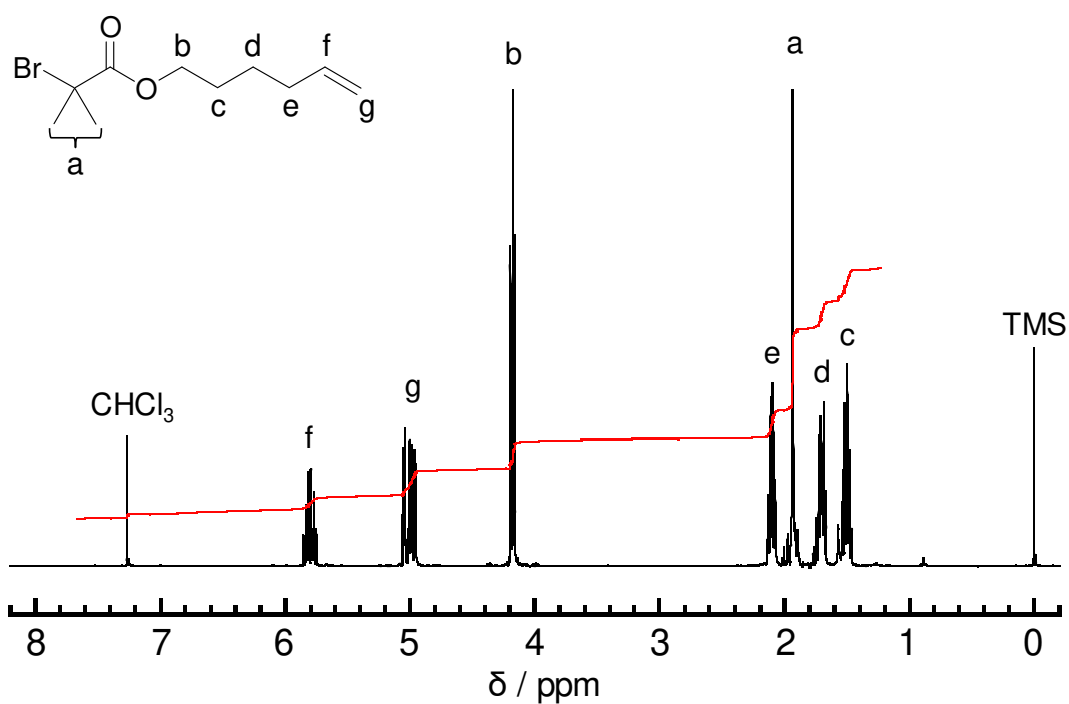


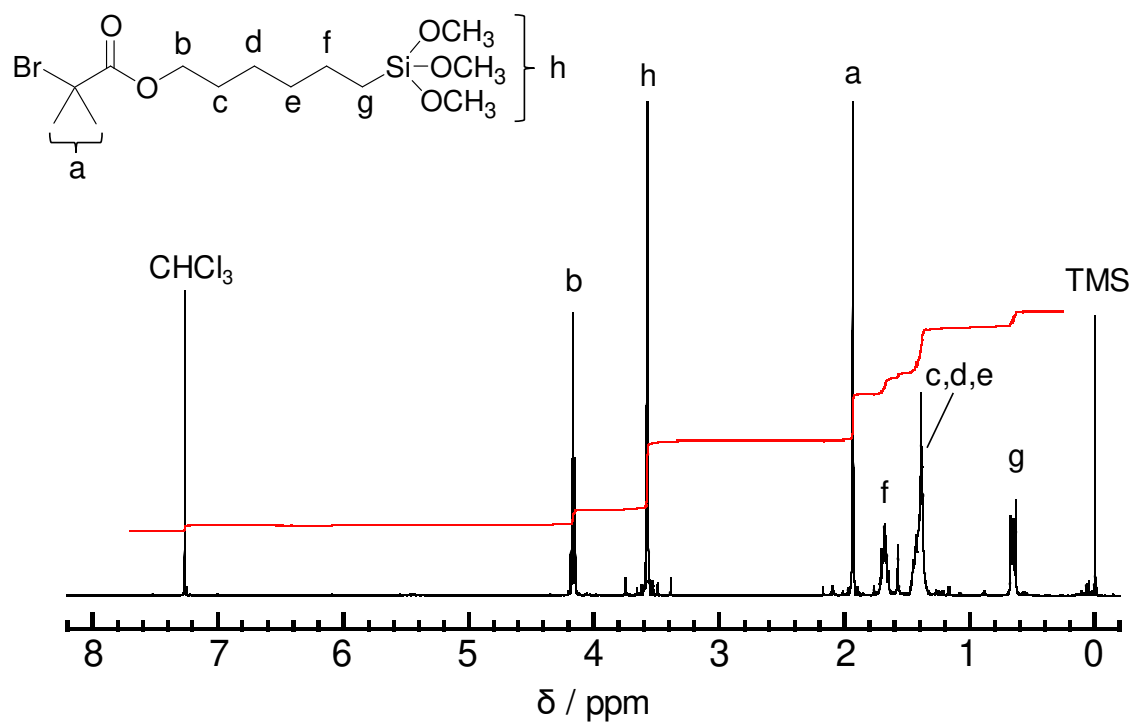
## 2.9 結論

本章では、メタノールを介したプロトン供与性および受容性ブラシの間の水素結合に基づくナノスケールの接着を検討した。プロトン供与性である poly(HEMA)および poly(4HS) ブラシ、プロトン受容性である poly(2VP)および poly(4VP) ブラシを SI-AGET ATRP または SI-ATRP によって調製した。調製したプロトン供与性および受容性ブラシの間に、少量のメタノールを挟み込み張り合わせることで接着し、300-800 kPa の引っ張りせん断接着強度を示した。接着は、主として水素結合による相互作用によって生じていることが分かった。しかしながら、良溶媒によって膨潤したブラシ構造も接着強度に大きく影響していることが分かった。例えば、poly(4HS)および poly(4VP)は水中で膨潤しなかったが、メタノール中では膨潤したより厚いブラシ層を形成することで対向するポリマーブラシのブラシ/ブラシ界面での相互貫入を促進し、プロトン供与性および受容性の水素結合が十分に近い距離で対を形成する。また、接着した基板はメタノールに含侵することで剥離し、剥離後も基板上にポリマーブラシが残存していることを確認した。さらに、プロトン供与性ブラシとプロトン受容性ブラシを用いることにより接着と剥離を繰り返し実行できることを確認した。

## 参考文献

- 1 W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, 38, 4139.
- 2 A. Hirao, K. Yamagichi, K. Takenaka, K. Suzuki, S. Nakahama, N. Yamazaki, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 941.
- 3 B. Gao, X. Chen, B. Ivan, J. Kops, W. Batsberg, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 1095.
- 4 S. C. Lee, J. Y. Chang, *Macromolecules* **2009**, 42, 5402.
- 5 M. Kobayashi, M. Terada, and A. Takahara, *Soft Matter* **2011**, 7, 5717.
- 6 M. Kobayashi, A. Takahara, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 4987.
- 7 S. Inceoglu, S. C. Olugebefola, M. H. Acar, A. M. Mayes, *Designed Monomers and Polymers* **2004**, 7, 181.
- 8 H. Yoshioka, C. Izumi, M. Shida, K. Yamaguchi, M. Kobayashi, *polymer* **2017**, 119, 167.

Figure 19.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\text{Me}_6\text{TREN}$ .Figure 20.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 5-Hexenyl-2-bromoisobutyrate.

Figure 21.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of BHM.

## 第3章

## ポリマーブラシの熱接着における接着界面の構造解析

## 3.1 はじめに

第2章において、水素結合だけでは無く接着界面におけるポリマーブラシ鎖同士の絡み合いが接着強度の増大に貢献していることが示唆された。本研究で調製したポリマーブラシはいずれもグラフト密度が極めて高く、排除体積効果などを考慮すれば対向するブラシ鎖が相互の膨潤層に侵入することは不可能である。しかし、実際のポリマーは分子鎖長の異なる高分子の集合体であり分子量分布が存在するため、ブラシの自由鎖末端界面において双方が侵入する空間が生じることは十分に考えられる。このような高分子鎖同士の界面混合挙動については、de Gennes らの Dry-wet 理論により理論的に予測されている<sup>1</sup>。一般に、ポリマーブラシとフリーポリマーとの分子鎖混合状態は、一般的に dry ブラシ、wet ブラシ状態に分けられる。Dry ブラシ領域においてフリーポリマーはブラシ層へ混合せず、wet ブラシ領域では分子鎖混合によって界面層を形成すると考えられている。例えば、第2章で述べる poly(4HS)および poly(4VP)ブラシの単位面積あたりのポリマー鎖の数は 0.53 chains/nm<sup>2</sup> と非常に高密度であり、対向するブラシの分子鎖がもう一本侵入することは困難である。また、これらの混合状態は、ポリマーブラシの重合度( $N$ )、フリーポリマーの重合度( $P$ )、およびポリマーブラシのグラフト密度( $\sigma$ )によって決まることが示されている<sup>2,3</sup>。また、それらの関係を示した相図を以下の Figure 1 に示した。

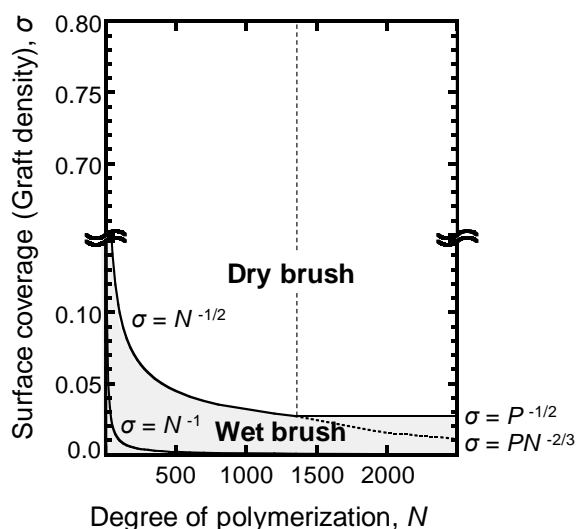


Figure 1. Phase Diagram of Polymer Brush States

グラフト密度が十分に小さい場合 ( $\sigma < N^{-1}$  の領域)、ブラシ鎖はマッシュルームのような構造を形成するために孤立したコイルとして振る舞い、隣接するブラシ鎖間の接触はほとんどない。 $N^{-1} < \sigma < N^{-1/2}$  の領域では、隣接するブラシ鎖が接触し、基板表面から引き伸ばされ始める。また、他方からのフリーポリマー鎖がブラシ鎖間に侵入でき、相溶性の高い界面層を形成することができる。これを **wet** ブラシ状態という。

$N^{-1/2} < \sigma$  の場合、ブラシ/フリーポリマー界面での分子鎖混合は **dry** ブラシ状態を示す。グラフト鎖間のモノマー同士の相互作用に起因する排除体積効果が生じ、より伸張したブラシ構造を形成する。この領域では、分子鎖混合がエントロピー的に不利であるために、フリーポリマーはブラシ層内部に侵入することはできない。**Wet** ブラシ状態から **dry** ブラシ状態への転移は  $\sigma$  と同様に、 $N$  と  $P$  にも依存している。その転移の境界条件は  $P < N$  のとき  $N^{-1/2} < \sigma$ 、 $P > N$  のとき  $P^{-1/2} < \sigma$  である (Figure4)。

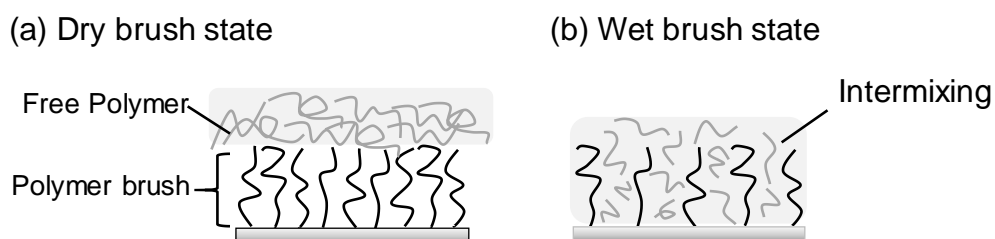


Figure 2. Chain mixing at interface between polymer brush/ free polymer (matrix)

しかし、この理論では分子量分布の影響は全く考慮されていない。しかし、実際のポリマーは分子鎖長の異なる高分子の集合体であり分子量分布が存在しており、ポリマーブラシの構造に大きな影響を与えている。分子量分布が広ければ、分子鎖の長さの違いからブラシ鎖固定末端（基板近傍）よりもブラシの自由鎖末端界面において双方が侵入する空間が生じることは十分に考えられ、たとえ **Dry** ブラシの関係にあっても、ブラシとフリーポリマーとの分子鎖混合を生じる可能性がある。

Laub と Koberstein らは、フリーポリマーと高密度ポリマーブラシにおける界面混合挙動においてポリマーブラシの分子量分布がどのような影響を与えるか自己無撞着理論により検討している<sup>4</sup>。理論的に、分子量分布が増加するにつれてブラシ鎖固定末端（基板近傍）よりもブラシ鎖の自由末端付近のグラフト密度は低くなる。また、分子量分布が増加することによりポリマーブラシ鎖の自由末端付近領域ではフリーポリマーと混合する際の自由

エネルギーが減少することを報告している。グラフト密度が高く、広い分子量分布をもつポリマーブラシはフリーポリマー/ブラシ界面においてフリーポリマーと絡み合う確率が高くなり、フリーポリマーと材料表面の接着強度を高める可能性がある。

有田らは広い分子量分布を有する PS ブラシと重水素化 PS の界面における分子鎖混合挙動を中性子反射率測定に基づき評価している<sup>5</sup>。PS ブラシ ( $M_n = 51900$ 、 $M_w/M_n = 2.02$ ) と重水素化 PS フィルム ( $M_n = 38500$ 、 $M_w/M_n = 1.07$ ) の二層膜を 398 K で 2 時間加熱し、中性子反射率測定をおこなった。理論的には Dry ブラシの関係にあっても、熱処理 5 分後には界面において分子鎖混合が確認された。また、熱処理 30 分後以降、さらなる界面厚の増大が確認できなかったことが報告された。このことから、ブラシ/フリーポリマー界面の混合挙動においてポリマーブラシの分子量分布が大きく影響していることが示され、その分子鎖混合は非常に早い混合であることが分かる。しかしながら、ポリマーブラシ同士の混合挙動を実験的に検証した例は少なく、その混合挙動および形成される界面構造はいまだ明らかになっていない。

そこで本研究では、これを実証するために 2 枚の基板に挟まれたブラシ鎖接着界面を物質透過性に優れた中性子線を用いて分析を試みる。中性子は軽元素や磁性体に対する感度が高く、X 線に比べて水素に関する情報を選択的に識別する能力が高いため、特に水素を重水素に置換可能な有機高分子材料などのソフトマテリアル薄膜の構造解析で注目を集めている。また基板に中性子の透過性の高い Si などを用いて、基板側から中性子を入射し、重水素化溶媒を用いることにより固/液の界面などの「埋もれた界面」の構造解析が可能となる。したがって、ポリスチレン(hPS)ブラシと重水素化ポリスチレン(dPS)ブラシを接着させ、接着界面の解析を試みる。また、様々な分子量分布を有する PS およびポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブラシを調製し、同種同士を貼り合わせ熱接着を行い、分子量分布が接着強度へ与える影響を検討する。ここでは水素結合の影響を除外し、分子量分布が接着界面構造に与える影響のみを検討するため、置換基を有しない PS および PMMA ブラシを用いて検討する。

### 3.2 試薬

#### 臭化銅(I) (CuBr)

市販品(和光純薬工業、95%)に酢酸を加えかくはんし、静置後上澄み液を捨てた。この操作を上澄み液が透明になるまで繰り返した。その後、エタノールを加えかくはんし、静置後上澄み液を捨てた。この操作を上澄み液が透明になるまで繰り返した。その後、減圧下で乾燥させたものを使用した。

#### *N,N,N',N'',N''*-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA)

市販品(和光純薬工業、98%)を精製せずそのまま使用した。

#### トルエン(脱水)

市販品(関東化学、99.5%)を精製せずそのまま使用した。

#### スチレン

市販品 (和光純薬、99%) を 1% NaOH 水溶液、純水で洗浄した。その後、無水硫酸マグネシウムを加え 1 時間静置した。乾燥剤をろ別後、CaH<sub>2</sub> 存在下から減圧蒸留し精製した。

#### メタクリル酸メチル(MMA)

市販品 (和光純薬、98%)を 1% NaOH 水溶液、純水で洗浄した。その後、無水硫酸マグネシウムを加え 1 時間静置した。乾燥剤をろ別後、CaH<sub>2</sub> 存在下から減圧蒸留し精製した。

#### 重水素化スチレン

市販品(Polymer Source. Inc.)を CaH<sub>2</sub> 存在下、減圧蒸留により精製した。

#### アロンアルファ EXTRA 耐衝撃

市販品 (コニシ) をそのまま用いた。

#### ステンレス板

特注品 (新興精機、SUS304) のステンレス板を使用した。

### 3.3 測定機器

#### 引張り試験機による接着強度測定

接着強度は、引張り試験機により評価した。装置は小型卓上試験機 EX-LX 1kN (島津製作所 製) を用いて、大気中 298 K で測定をおこなった。ロードセルは 1 kN を用いた。引張り速度はせん断方向に 1.0 mm/min とした。

#### 原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察

サンプル表面の形状図は、AFM により評価した。装置は Nano Wizard 3 Ultra (JPK 製) を用いて、AC モードにより大気中 298 K で測定をおこなった。カンチレバーは PPP-NCHAuD-10 (NANOSENSORS 製、厚さ  $4.0 \pm 1 \mu\text{m}$ 、長さ  $125 \pm 10 \mu\text{m}$ 、幅  $30 \pm 7.5 \mu\text{m}$ 、共振周波数 204 – 497 kHz、力定数 10 – 130 N/m、探針高さ 10 – 15  $\mu\text{m}$ ) を使用した。

#### ポリマーブラシ接着界面の中性子反射率測定

ポリマーブラシの接着界面は、Japan Proton Accelerator Research complex (J-PARC)、物質・生命科学実験施設(MLF)の BL16、試料水平飛行時間型中性子反射率計(SOFIA)を用いて測定した。



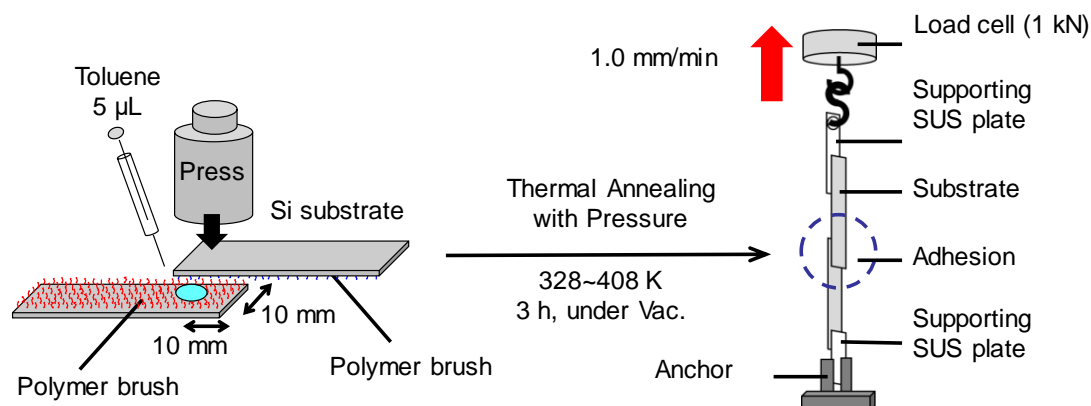
3.4 ポリマーブラシ基板の熱接着試験<sup>6</sup>

Figure 3. Adhesion procedure of polymer brushes by thermal press under a reduce pressure, and the lap shear test setup for the silicon wafers using a tensile tester.

簡易クリーンブース内にて、ポリマーブラシ固定化基板端  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  部分にトルエン  $5 \mu\text{L}$  を滴下し、両者を貼り合わせた。その後、ピンチコックによりシリコン基板が割れない程度まで荷重を加えて減圧下 ( $100 \text{ Pa}$ ) 所定温度で 3 時間熱処理をした。熱処理後、室温まで温度を下げてからピンチコックを外した。接着した基板にアロンアルファを用いてステンレス板を接着させた ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ )。接着剤乾燥後、ステンレス板部分を引張り試験機に取り付け、接着面引張り法により破断強度 (N) を測定した。引張り速度はせん断方向に  $1.0 \text{ mm/min}$  とした。接着面の破断後、接着面積 ( $\text{mm}^2$ ) を採寸した。引張りせん断接着強度 ( $\text{MPa} = \text{N/mm}^2$ ) は破断強度と接着面積から算出した。これらは、共同研究者である青木らによって行われた。

## 3.4.1 PS ブラシによる熱接着の温度依存性

使用した PS ブラシの特徴と接着での各熱処理温度、接着面引張り法により得られた接着強度を Table 1 に示した。Figure 2 に PS ブラシ同士による接着強度と対応する熱処理温度を示した。332 K、359 K で熱処理すると、基板同士は接着したが引張りせん断接着強度はわずか  $0.0965 \text{ MPa}$ 、 $0.0388 \text{ kPa}$  であった。トルエンにより PS ブラシは膨潤するが、高い浸透圧により対向するブラシ鎖同士が相互貫入できず分子鎖混合が十分にしなかったと考えられる。これに対して、熱処理温度を 378 K にすると接着強度は  $1.17 \text{ MPa}$  まで上昇し、さらに高温の 408 K で熱処理すると、接着強度は  $1.30 \text{ MPa}$  まで到達した。分光エリプソメーターにより剥離後の接着面の平均膜厚を求めると接着前と有意な差が見られず、ブラシ

が基板に残存していることが確認された。しかし、AFMにより剥離表面の形状像を観察すると表面粗さが接着前の値  $3.3 \text{ nm}$  ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) から  $28.8 \text{ nm}$  まで増大しており (Figure 4)、部分的に凝集破壊が生じた可能性がある。これはブラシ鎖界面にて PS 鎖同士が混合していたことを示唆している。特に接着時の加熱処理の温度が PS の  $T_g$  ( $= 373 \text{ K}$ ) を境にして接着強度が大きく変化していることから、ブラシ鎖界面にて PS 鎖同士が熱処理により拡散しあい混合することで界面での絡み合いが生じ接着強度が増大したと考えられる。

Table 1. Thermal adhesion by PS brushes at various temperature.

| Sample <sup>a</sup> | Run | $10^{-4} M_{n,obs.}^b$ | $M_w/M_n$ | Thickness <sup>c</sup><br>nm | Graft density <sup>d</sup><br>chains/nm <sup>2</sup> | Temp.<br>K | Adhesive strength <sup>e</sup><br>MPa |
|---------------------|-----|------------------------|-----------|------------------------------|--|------------|---------------------------------------|
| A                   | 1-1 | 14.1                   | 1.31      | 147                          | 0.622  | 332        | $9.65 \times 10^{-2}$                 |
|                     | -2  | 14.1                   | 1.31      | 153                          | 0.687  |            |                                       |
| B                   | 2-1 | 14.1                   | 1.33      | 148                          | 0.662  | 359        | $3.88 \times 10^{-5}$                 |
|                     | -2  | 14.1                   | 1.33      | 148                          | 0.664  |            |                                       |
| C                   | 3-1 | 14.2                   | 1.31      | 155                          | 0.694  | 378        | 1.17                                  |
|                     | -2  | 14.2                   | 1.31      | 154                          | 0.687  |            |                                       |
| D                   | 4-1 | 14.1                   | 1.30      | 158                          | 0.706  | 408        | 1.30                                  |
|                     | -2  | 14.1                   | 1.30      | 156                          | 0.698  |            |                                       |

<sup>a</sup> Combination of polymer brush using adhesion. <sup>b</sup> Determined by SEC using a THF as an eluent. <sup>c</sup> Thickness in air-dried state was estimated by ellipsometer. <sup>d</sup> Graft density was calculated by equation 1. <sup>e</sup> Estimated by tensile tester at 298 K in ambient atmosphere.

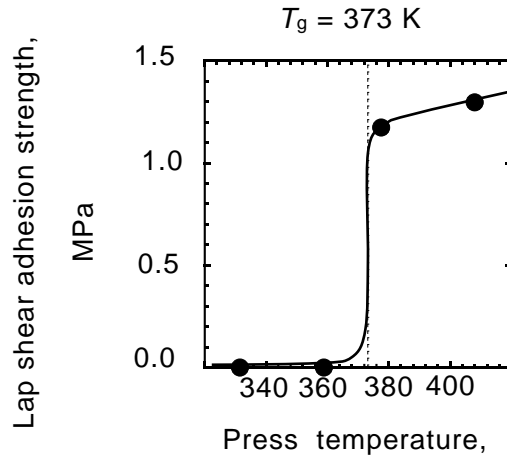


Figure 4. Lap shear adhesion strengths of PS brush substrates at various press temperature.

### 3.4.2 PS ブラシによる接着強度に及ぼす分子量分布の影響

3.4.1 項で得られた結果より、熱接着での熱処理温度は PS の  $T_g$  以上でおこなった。Figure 5 は、各分子量分布における PS ブラシ同士の接着強度を示している。今回熱接着を試みた PS ブラシ同士は Dry ブラシの関係にある (Figure 6)。しかし、PS の  $T_g$  以上の 408 K で熱処理をすると、接着強度が 1.30 MPa にまで到達した。本研究で用いた PS ブラシは高密度ブラシであるために、明らかに Dry ブラシの関係にあり、理論上ブラシ鎖混合は生じない。しかしながら、界面において分子鎖混合が生じていたことを示唆している。これは、ポリマーブラシの分子量分布の広さに起因していると考えられ、界面分子鎖混合においてポリマーブラシの分子量分布は無視できないことを示している。分子量分布の広い PS ブラシの場合、様々な鎖長のブラシ鎖が存在する。そのため、対向するブラシ鎖が一方のブラシ層へ侵入できる領域が生じ、界面に存在するブラシ鎖は対向するブラシ鎖に対してあたかも Wet ブラシとして振舞っていると考えられる。

一方、分子量分布が狭い ( $M_w/M_n < 1.2$ ) PS ブラシを用いた場合は、接着強度はわずかであった。高いグラフト密度のために対向するブラシ鎖が入り込むことができず、分子鎖混合による接着界面の形成ができなかったと考えられる。また、分子量分布は  $M_w/M_n = 1.5$  以上になると接着強度は再び低下する傾向が認められ、接着に最適な分子量分布は  $M_w/M_n = 1.25 \sim 1.35$  であることも見出された。これはポリマーブラシの膜厚の不均一性が原因であると考えられる。分子量分布が広い場合ブラシの膜厚の不均一性が増大し、そのため部分的に、対向するブラシ鎖同士は大きいため接着界面を形成できるほど、十分に接近できず、接触面積が低下したことにより接着強度が低下したと考えられる。もう一つの原因として、接着に関与しているブラシの本数が減少していると考えられる。先述した通り、分子量分布が広い場合ブラシの自由末端付近のグラフト密度は低下していると考えられる。そのため界面にてブラシ鎖同士は相互貫入するものの、分子量分布が広くなるほど、接着界面を形成するほど十分に接近できないブラシが増加し、反対に絡み合い、接着に関与できるブラシの本数は減少すると考えられる。分布が広いほどブラシ鎖同士で深く絡み合うことができるものも増加するが、それよりも絡み合うブラシの本数の影響が強く作用したために接着強度は低下したと考えられる。

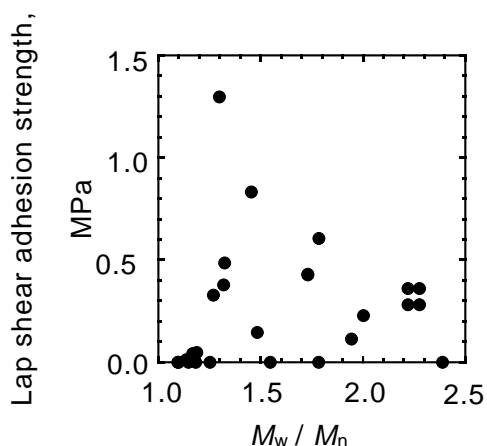


Figure 5. Lap shear adhesion strengths of PS brush substrates with various molecular weight distribution.

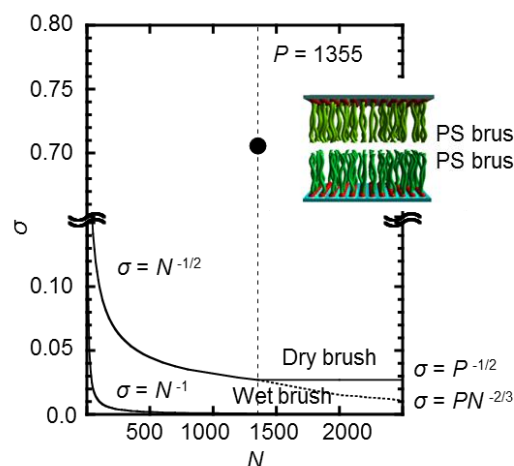


Figure 6. Phase diagram of polymer brush state of sample D.

また、水素結合性ポリマーブラシとの接着を比較するために、poly(4AS)の分子量分布に近い値における場合の接着強度をまとめ Figure 7 に示した。水素結合性ポリマーブラシ同士の接着は、PS ブラシ同士の接着に比べ強く接着していた。したがって、分子鎖混合だけでなく水素結合によるブラシ間の相互作用が強く影響していると考えられる。また、PS ブラシの接着においては、 $T_g$  以上に加熱し分子鎖混合を促進させており、水素結合の接着においても接着強度が増大する可能性がある。また、上で述べたように適した分子鎖混合を促すためには適した分子量分布が存在するため、poly(4AS)の分子量分布を制御することにより更なる接着強度の向上が期待される。

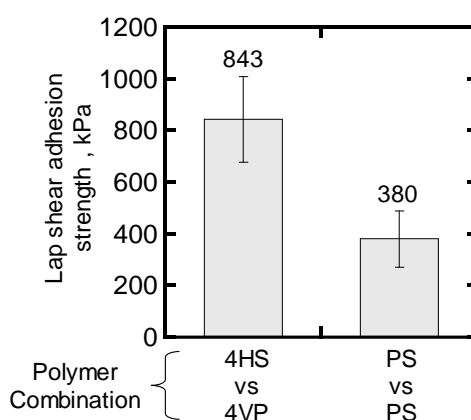


Figure 7. Lap shear adhesion strengths of PS brushes and hydrogen bonding brushes.

### 3.5 PMMA ブラシ固定化 Si 基板同士の熱接着試験<sup>7</sup>

簡易クリーンブース内にて、ポリマーブラシ固定化 Si 基板端  $10 \times 5 \text{ mm}^2$  部分にトルエン  $5 \mu\text{L}$  を滴下し、ブラシ同士を貼り合わせた。その後、ピンチコックによりシリコン基板が割れない程度まで荷重を加えて減圧下 ( $100 \text{ Pa}$ ) 所定温度で 3 時間熱処理をした。熱処理後、室温まで温度を下げてからピンチコックを外した。アロンアルファ EXTRA 耐衝撃により接着した基板の両端にステンレス板 ( $40 \times 10 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ) を固定化させた。接着剤乾燥後、ステンレス板部分を引張り試験機に取り付け、小型材料試験機を用いて、接着面引張り法により破断強度 (N) を測定した。引張り速度はせん断方向に  $1.0 \text{ mm/min}$  とした。接着面の破断後、接着面積 ( $\text{mm}^2$ ) を採寸した。引張りせん断接着強度 ( $\text{MPa} = \text{N/mm}^2$ ) は破断強度と接着面積から算出した。これらの実験は、共同実験者の野中らにより行われた。

#### 3.5.1 PMMA ブラシによる熱接着の温度依存性

Figure. 8 に PMMA ブラシ同士による接着強度と対応する加熱処理の温度を示した。PMMA ブラシ同士を張り合わせると両者は接着した。PMMA ブラシ鎖同士が相互貫入して絡み合うことで接着界面を形成したと考えられる。室温より高い温度で加熱処理を行うことで、せん断接着強度の値で  $1.0 \text{ MPa}$  以上の接着強度を示した。

PS ブラシ同士の接着では  $T_g$  以上で熱処理することで、大きな接着強度を示した。そのため PMMA ブラシ同士の接着でも同様の傾向をなると予想された。ここで、今回用いた PMMA は、立体規則性の割合は 63% が st-PMMA、33% が ht-PMMA、4% 程が it-PMMA で成り立っていた<sup>7</sup>。st-PMMA、ht-PMMA、it-PMMA の  $T_g$  はそれぞれ  $403 \text{ K}$ 、 $372 \text{ K}$ 、 $311 \text{ K}$  である<sup>8</sup>。そのため今回の PMMA ブラシの  $T_g$  は正確に測定することは困難であるが、 $373 \text{ K}$  前後であると考えられる。実際にこの  $373 \text{ K}$  以上である  $403 \text{ K}$  で接着させた場合、 $1.0 \text{ MPa}$  以上の大きな接着強度を示した。しかし意外なことに、 $373 \text{ K}$  以下である  $316 \text{ K}$  で熱接着させた場合であっても同様に  $1.0 \text{ MPa}$  以上の大きな接着強度を示した。また、室温付近の温度である  $300 \text{ K}$  の場合では接着はしたものの、接着強度は低下し  $1.0 \text{ MPa}$  よりも低い値となった。これは、it-PMMA の  $T_g$  が  $311 \text{ K}$  であるため、 $316 \text{ K}$  で熱処理した場合でもブラシ鎖が部分的にミクロブラウン運動をしていたと考えられる。そのため、室温付近に比べ、ブラシ鎖が動きやすい環境となり、大きな接着強度を示したと考えられる。また、良溶媒であるトルエンを挟み込むことで、ブラシ鎖が膨潤し、流動的に動くようになることで、ブラシ鎖の絡み合い、接着界面を形成しやすくなっていると考えられる。またこれ以

降の熱接着での熱処理温度は全て 403 K でおこなった。

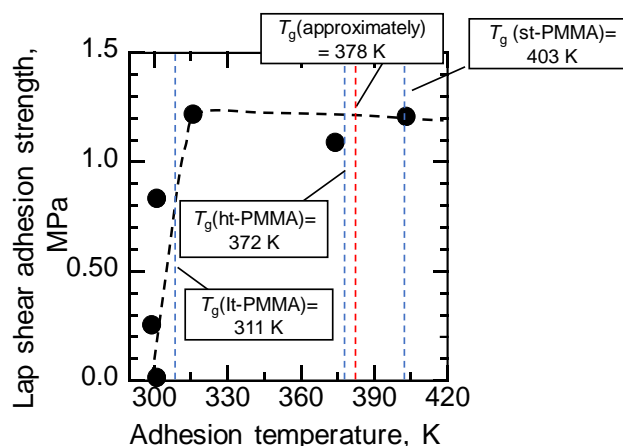


Figure 8. Lap shear adhesion strengths of PMMA brush substrates at various press temperature.

### 3.5.2 PMMA ブラシによる接着強度に及ぼす分子量分布の影響

Figure. 9 は、各分子量分布における PMMA ブラシ同士の接着強度を示している。ここでは PMMA ブラシの膜厚が 50 nm 前後のものを接着に用いた。PMMA ブラシの分子量分布が広くなるとともに接着強度は増大し、 $M_w/M_n = 1.33$  の PMMA ブラシは接着強度 1.77 MPa を示し、最大の接着強度を示した。一方、分子量分布さらに広くなり、 $M_w/M_n = 1.52$  や 1.66 程度の広い値を持つ PMMA ブラシを接着させた場合では、接着強度は低下する傾向が認められた。PMMA ブラシにおいても PS ブラシ同様に、接着に最適な分子量分布は  $M_w/M_n = 1.25 \sim 1.35$  であることも見出された。

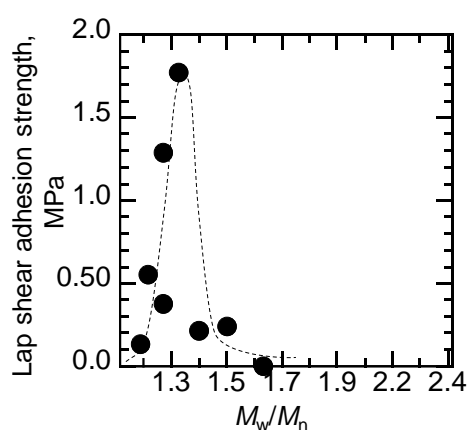


Figure 9. Lap shear adhesion strengths of PMMA brush substrates with various molecular weight distribution: The thickness and graft densities of the PMMA brush were 44 ~ 57 nm and  $\sigma = 0.16 - 0.40$  chains/  $\text{nm}^2$ , respectively

## 3.6 中性子反射率測定を用いた PS ブラシ同士の接着界面の解析

J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)で、中性子反射率計 SOFIA を用いて測定を行った。測定は、はじめに hPS および dPS ブラシを大気中で測定し、散乱長密度(SLD)と膜厚を測定した。次に、ポリマーブラシ固定化基板端  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  部分にトルエン  $5 \mu\text{L}$  を滴下し、ブラシ同士を貼り合わせた。特注の圧着器によりシリコン基板が割れない程度まで荷重を加えて減圧下 (100 Pa) 所定温度で 3 時間熱処理をし、放冷後接着界面を測定した。大気中における hPS および dPS ブラシ、また接着後の測定結果を Figure 11~13 に示した。また、調製した hPS および dPS ブラシの重合結果を以下の Table 2 に示した。

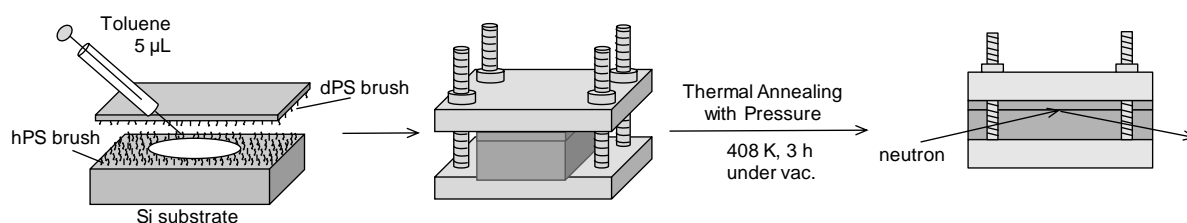


Figure 10. Adhesion procedure of polymer brushes by thermal press under a reduce pressure for neutron reflectivity measurements.

Table 2. SI-ATRP of Styrene for  $80^\circ\text{C}$  <sup>a</sup>

| run            | amount of reagents ( $\mu\text{mol}$ ) <sup>b</sup> |      |        | styrene<br>mmol | time<br>h | yield <sup>c</sup><br>% | $M_n \times 10^{-3}$ |                  |             | thickness <sup>f</sup><br>nm | $\sigma^e$<br>chains/ $\text{nm}^2$ |
|----------------|---|------|--------|-----------------|-----------|-------------------------|----------------------|------------------|-------------|------------------------------|-------------------------------------|
|                | EB  | CuBr | PMDETA |                 |           |                         | calc <sup>d</sup>    | obs <sup>e</sup> | $M_w/M_n^e$ |                              |                                     |
| 5              | 15.8  | 32.0 | 64.0   | 43.7            | 48        | 29                      | 83.2                 | 63.2             | 1.14        | 46                           | 0.46                                |
| 6 <sup>g</sup> | 15.8  | 32.0 | 63.5   | 39.3            | 96        | 16                      | 46.0                 | 26.9             | 1.49        | 19                           | 0.42                                |

<sup>a</sup> Styrene/IPA = 5/1. <sup>b</sup> EB = Ethyl-2-bromoisobutyrate, PMDETA =  $N,N,N',N'',N'''$ -Pentamethyldiethylene triamin. <sup>c</sup> Gravity. <sup>d</sup>  $M_n$  (theo.) =  $[\text{Styrene}]/[\text{EB}] \times \text{yield}/100 \times [\text{MW of Styrene}] + [\text{MW of EB}]$ . <sup>e</sup> Determined by SEC. <sup>f</sup> Determined by spectroscopic Ellipsometry. <sup>g</sup> Monomer = deuterated styrene.

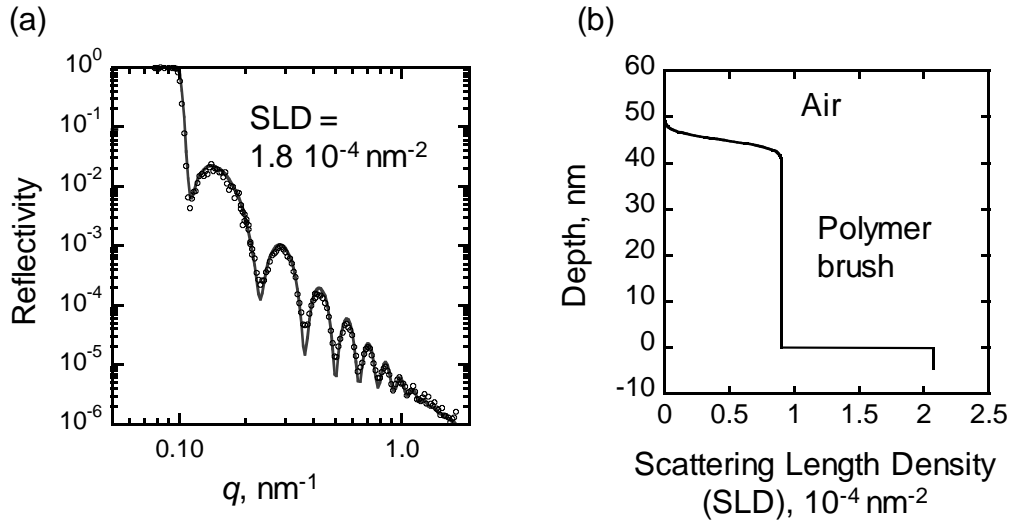


Figure 11. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) and (b) SLD profile of hydrogenous polystyrene (hPS) brush.

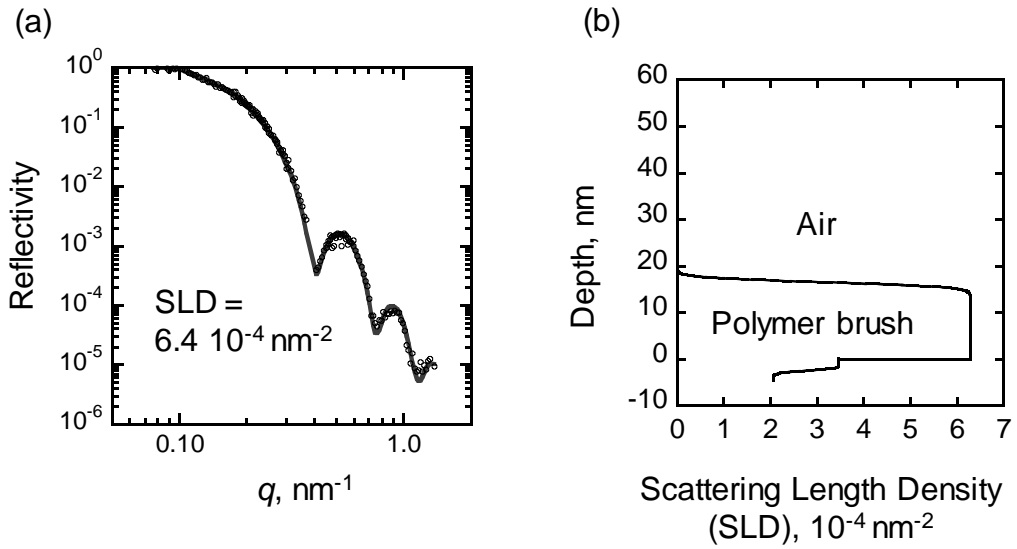


Figure 12. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) and (b) SLD profile of deuterated polystyrene (dPS) brush.



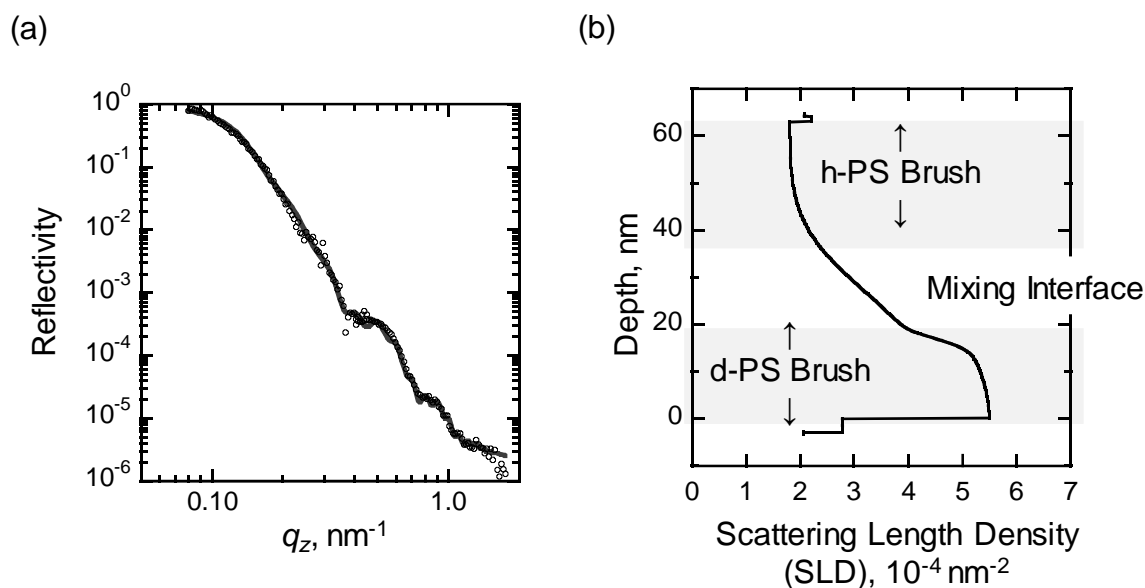


Figure 13. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) and (b) SLD profile of deuterated polystyrene (dPS) brush.

得られた hPS および dPS ブラシのグラフト密度は、それぞれ  $0.46 \text{ chains/ nm}^2$  と  $0.46 \text{ chains/ nm}^2$  とどちらも高い値だった。また分子量分布は  $M_w/M_n = 1.14 \sim 1.49$  と比較的広い値を示した。

Figure 11 および Figure 12 に大気中で測定した hPS および dPS ブラシの中性子反射率(NR) 曲線および曲線から算出した散乱長密度プロファイルを示した。NR 曲線からは周期的なフリンジと呼ばれる干渉振動が確認された。また、散乱長密度プロファイルにおいては大気との境界面に相当する膜厚の範囲が直線的であるため、表面粗さが小さく平滑な表面であることがわかる。Figure 13 には、3.4 と同様な条件で接着した接着界面の NR 曲線を示した。大気中での測定で得られた曲線よりもフリンジの振幅が小さくなっただった。また、散乱長プロファイルにおいては、対向する hPS と dPS の境界面がなだらかに減衰している。この範囲が分子鎖混合の生じている膜厚に相当すると考えられ、約 20 nm 深さにわたって拡散し、双方のブラシ鎖が混合している様子が認められた。両者ともにグラフト密度は高く、SCF 理論上は分子鎖が相互侵入できない条件であったにもかかわらず、広い分子量分布を有するポリマーブラシは自由鎖末端界面において双方が侵入し、分子鎖混合による強固な接着界面を形成することが証明された。

## 3.7 結論

本章では、SI-ATRP により PS および PMMA ブラシの調製を行い、接着界面の構造解析を行った。

表面開始 ATRP 法によりポリマーブラシを調製し、これらを貼り合わせて加熱することによって接着を試みた。基板を張り合わせる際に良溶媒のトルエンを介在させるとブラシ鎖が膨潤した状態で接触し、さらに接着時の加熱温度が  $T_g$  以上であると PS 同士の界面の拡散が生じ、接着強度が増大したと考えられる。分子量分布  $M_w/M_n = 1.30$  の PS ブラシ基板同士を貼り合わせ加熱すると強く接着した。一般的に高密度ブラシ鎖同士の混合は生じにくいことが知られているが、分子量分布が広い場合では界面近傍にて対向するブラシ鎖の混合が生じている可能性が高い。また、特定の分子量分布で最大を示した。

また PMMA ブラシの場合も同様に、基板同士をトルエンと共に張り合わせ、荷重を加えて 3 時間、303 K で加熱処理することで接着させ、接着強度を測定した。接着強度と分子量分布の関係は、分子量分布が広くなると共に接着強度は増大したが、特定の分子量分布で最大となり、それより分子量分布が広くなると接着強度は低下した。

また、その接着界面を中性子反射率測定により分析したところ、対向する hPS と dPS 分子鎖が相互に約 20 nm の深さにわたって拡散し、双方のブラシ鎖が混合している様子が認められた。両者ともにグラフト密度は高く、SCF 理論上は分子鎖が相互侵入できない条件であったにも関わらず、広い分子量分布を有するポリマーブラシは自由鎖末端界面において双方が侵入し、分子鎖混合による強固な接着界面を形成することが証明された。

## 参考文献

- 1 P. G. de Gennes, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069.
- 2 Leibler, L.; Mourran, A. *Mater. Res. Soc. Bull* **1997**, *22*, 33-37.
- 3 Ferreira, P. G.; Ajdari, A.; Leibler, L. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3994-4003.
- 4 Laub, C. F.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 5016-5023.
- 5 Arita, H.; Mitamura, K.; Kobayashi, M.; Yamada, N.; Jinnai, H.; Takahara, A. *Polym. J.* **2013**, *45*, 117-123.
- 6 2015 年度修士論文, 青木優人, 工学院大学.
- 7 2017 年度修士論文, 野中健介, 工学院大学.
- 8 Leonard, J. In *Polymer Handbook Fourth Edition*; Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. Eds., Wiley, New York, 1999, VI/204- VI/393.

## 第 4 章

制御ラジカル重合におけるスチレン誘導体の置換基効果およびプロトン性溶媒の添加効果

## 4.1 はじめに

第 3 章では、PS ブラシの接着における分子量分布の影響について検討を行ったところ、 $M_w/M_n = 1.2$  未満の極めて狭い分子量分布を有する PS ブラシ基板は接着せず、 $M_w/M_n = 1.3$  程度の広い分子量分布を持つ PS ブラシ基板同士が 1 MPa 程度の強い引張りせん断接着強度を示した。一方、分子量分布は  $M_w/M_n = 1.5$  以上になると接着強度は再び低下する傾向が認められ、接着に最適な分子量分布は  $M_w/M_n = 1.25 \sim 1.35$  であることも見出された。従って、水素結合性ポリマーブラシの接着においても適切な分子量分布を有するポリマーを用いることでさらなる接着強度の向上が期待される。しかしながら、水素結合の接着に用いる poly(4HS)ブラシの前駆体である poly(4AS)ブラシの調製において、 $M_w/M_n = 2.3 \sim 3.5$  程度と非常に広いポリマーしか得られていない。一般的に広く用いられているスチレンと 4AS の化学構造の違いについて考えると、パラ位のアセトキシ基のみである。したがって、置換基の極性が重合挙動に影響を与えていると考えられる。

ATRP は、第 2 章でも述べたようにハロゲン化アルキルと遷移金属錯体との 1 電子移動反応によりラジカルを発生させ、その酸化還元の平衡状態中で重合の生長と休止を繰り返し、ビニルモノマーを重合する方法である。ATRP において分子量や分子量分布の制御が反応速度に大きく影響を受けることが知られている。ATRP の反応速度は、反応速度定数 ( $k_p$ )、モノマーおよび生長ラジカルの濃度に依存する。ラジカル濃度は、式(1)に示すように ATRP の平衡定数 ( $K_{ATRP}$ )、dormant 種 ( $P_nX$ )、活性化剤 ( $Cu(I)X/L$ ) および不活性化剤 ( $Cu(II)X_2/L$ ) の濃度に依存する。

$$R_p = k_p[M][P_n^*] = k_p K_{ATRP} \left( \frac{[P_nX][Cu(I)X/L][M]}{[Cu(II)X_2/L]} \right) \quad (1)$$

リガンドおよびモノマー、dormant 種の構造、ならびに反応条件（溶媒、温度、および圧力）は、速度定数  $k_{act}$  および  $k_{deact}$ 、ならびにそれらの比  $K_{ATRP}$  の値に大きく影響を与える。触媒活性 ( $K_{ATRP}$ ) に伴って ATRP の反応速度が上昇するが、いくつかの条件下では停止反応により  $[Cu(I)X/L]/[Cu(II)L]$  比が低下し、不活性化剤の濃度が増加する。

また、ATRPによって得られるポリマーの分子量分布( $M_w/M_n$ )は dormant 種( $P_nX$ )および不活性化剤の濃度、 $k_p$ 、 $k_{deact}$ 、モノマーの転化率( $p$ )によって式(2)のように影響を受けることが知られている。したがって、 $k_{deact}$  が大きいほど狭い分子量分布を有するポリマーが得られる。

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left( \frac{k_p[P_nX]}{k_{deact} [Cu(II)X_2/L]} \right) \left( \frac{2}{p} + 1 \right) \quad (2)$$

Gao らは、4AS の ATRP を CuBr と 2,2-ビピリジル (bpy) の存在下、開始剤として *p*-ジブロモキシレンを用いて 90 °C で溶媒を用いないバルク重合で行い、比較的狭い分子量分布( $M_w/M_n=1.11\sim1.18$ ) を有するポリマーを得られることを報告している<sup>1,2</sup>。一次プロットから算出した 4AS の見かけの重合速度定数 ( $k_p^{app}$ ) は、 $10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$  と推定され、これは無置換のスチレン(St)よりも比較的低い値である。また、より高いモノマー転化率(~70%) では、高粘度のバルク重合により引き起こされる物理的効果のために、一次プロットは直線性から逸脱し、反応速度が低下する傾向が確認された。さらに、この報告で合成されているポリマーはいずれも数平均分子量( $M_n$ )が 10000 以下のポリマーであり、ポリマーブラシを調製する際のような高分子量のポリマーを定量的に合成するのは困難である。しかし、溶媒中で重合を行う溶液重合は、反応溶液の粘度を低下させるためには効果的かもしれないが、モノマーを溶媒で希釈することは重合の更なる遅延および低収率をもたらす。それに対して、電子吸引性官能基(EWG)であるトリフルオロメチル基( $CF_3$ )やハロゲン基を有する *p*-置換スチレンの ATRP は、St よりも重合が速く進行し、狭い分子量分布を有するポリマーが得られることが知られている<sup>3</sup>。一般的にアセトキシ(OAc)基は、EWG として分類されているが、ATRP の生長反応においては電子供与性基(EDG)として作用しているように思われる。したがって、4AS の反応を加速させることにより、重合の制御が可能ではないかと考えた。ATRP は、極性溶媒中で加速することが知られているが、水やメタノールなどはポリスチレン誘導体に対して貧溶媒である。そこで、岡本らが報告しているフルオロアルコール溶媒中での酢酸ビニルのヨウ素移動ラジカル重合に着目した<sup>4</sup>。岡本らは、2,2,2-トリフルオロエタノール(TFE)や 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)のようなプロトン性溶媒を極性ビニルモノマーの重合に用いることで、モノマーと溶媒分子との相互作用により立体規則性重合が進行することが報告されている。

そこで本研究では、4AS の ATRP をフルオロアルコールおよびフェノール存在下で行い、置

置換基との相互作用も含めプロトン性溶媒が重合速度や生成ポリマーの分子量分布に与える影響を検討した(Figure 1)。また、種々の *p*-置換スチレンの ATRP を行い、置換基の電子効果が重合速度と生成するポリマーの分子量分布に与える影響を、過去の報告例と比較しながら再度検討する。

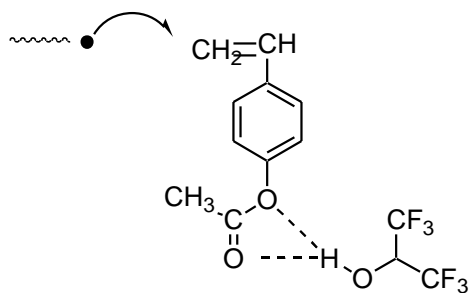


Figure 1. Schematic diagram of the interaction between 4AS and HFIP.

## 4.2 試薬

## テトラヒドロフラン (THF)

市販品(関東化学、>99.0%)を、ナトリウムを加え窒素雰囲気下約6時間還流し、さらに  $\text{LiAlH}_4$  存在下6時間還流した後蒸留した

## トルエン

市販品(関東化学、99.5%)を濃硫酸と共に一晩かくはんした後デカンテーションにより分離し、水、炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを濾過した後、窒素雰囲気下で  $n\text{-BuLi}$  を加え数時間還流し、溶液が赤色を呈することを確認し蒸留した。

## ピリジン

市販品(関東化学、99.5%)を、 $\text{CaH}_2$  存在下で8時間かくはんし、その後減圧蒸留し使用した。

## 酢酸

市販品(和光純薬工業、99.0%)を精製せずそのまま使用した。

## エタノール

市販品(今津薬品工業、99.5%)を精製せずそのまま使用した。

臭化銅(I) ( $\text{CuBr}$ )

市販品(和光純薬工業、95%)に酢酸を加えかくはんし、静置後上澄み液を捨てた。この操作を上澄み液が透明になるまで繰り返した。その後、エタノールを加えかくはんし、静置後上澄み液を捨てた。この操作を上澄み液が透明になるまで繰り返した。その後、減圧下で乾燥させたものを使用した。

水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ )

市販品(大成化学、>95%)を精製せずそのまま使用した。

*N,N,N',N'',N''*-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA)

市販品(和光純薬工業、98%)を精製せずそのまま使用した。

2,2-ビピリジル (bpy)

市販品(Aldrich、>99%)を精製せずそのまま使用した。

酢酸ナトリウム

市販品(関東化学、98.5%)を精製せずそのまま使用した。

エチル 2-ブロモイソブチレート (EB)

市販品(東京化成工業、>98.0%)を精製せずそのまま使用した。

4-(ジエトキシメチル)ベンズアルデヒド

市販品(Aldrich、>99.0%)を精製せずそのまま使用した。

塩酸(HCl)

市販品(和光純薬工業、35.0～37.0%)を蒸留水で希釈したものを使用した。

硫酸

市販品(関東化学、95.0%)を精製せずそのまま使用した。

スチレン

市販品(和光純薬工業、99%)を 10%水酸化カリウム水溶液、蒸留水で洗浄後、 $\text{MgSO}_4$ (無水)で脱水した。乾燥剤をろ別後、 $\text{CaH}_2$  存在下から減圧蒸留して用いた。

4-アセトキシスチレン (4AS)

市販品(Aldrich、96.0%)を、 $\text{CaH}_2$  存在下から減圧蒸留して用いた。

### 4.3 測定機器

#### サイズ排除クロマトグラフィー(Size Exclusion Chromatography, SEC)

Poly(4AS)および PS の測定において、装置は HLC-8120GPC(東ソー製)を使用して、送液速度は 1.0 mL/min でカラムオーブンを 40 °C に設定して測定をした。溶離液はテトラヒドロフラン、分析カラムに TSKgel SuperHM-M(東ソー製)3 本と TSKguardcolumn SuperH-H(東ソー製)1 本を直列に連結した。標準サンプルは TSK 標準ポリスチレン(東ソー製),  $M_n = 109000, 706000, 427000, 190000, 96400, 37900, 18100, 10200, 5970, 2630, 1010, 104$ )を使用した。

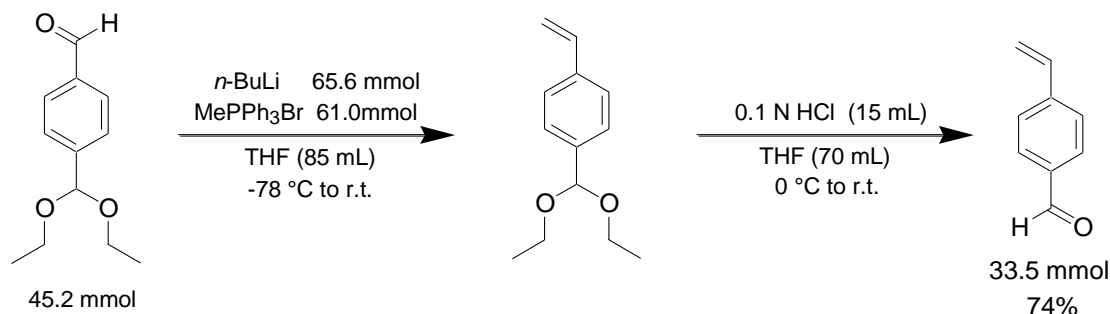
Poly(4CS)の測定において、装置はインテリジェント HPLC ポンプ PU-980(日本分光製)、カラムオーブン CO-965(日本分光製)、インテリジェント示差屈折計 RID-20A(島津光製)を用い、カラムは TSKgel ALPHA-3000 (東ソー製)を 2 本連結したものを使用した。送液速度は 0.5 mL/min でカラムオーブン 40 °C に設定して測定を行った。溶媒は 0.05 M LiBr/DMF を用いた。標準サンプルは、TSK standard ポリスチレン(東ソー製)、 $M_n=109000, 706000, 427000, 190000, 96400, 37900, 18100, 10200, 5970, 2630, 1010, 104$ ) を使用した。

#### マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析法(Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, MALDI-TOF-MS)

MALDI-TOF-MS 装置(Bruker、Autoflex II)を用いた。ポリマー、ジスラノール、およびトリフルオロ酢酸ナトリウム(NaTFA)を 10 mg/mL の濃度で THF に溶解した。試料は、2  $\mu$ L の NaTFA 溶液、10  $\mu$ L のジスラノール溶液、および 1  $\mu$ L のポリマー溶液を順番に加え調製した。次に、調製した混合溶液 2  $\mu$ L をステンレス製サンプルプレートに溶着させ、その後風乾した。レーザー光源  $\lambda=355$  nm、加速電圧+20 kV、positive linear モードで測定を行った。



## 4.4 4-ホルミルスチレン (4FS)の合成

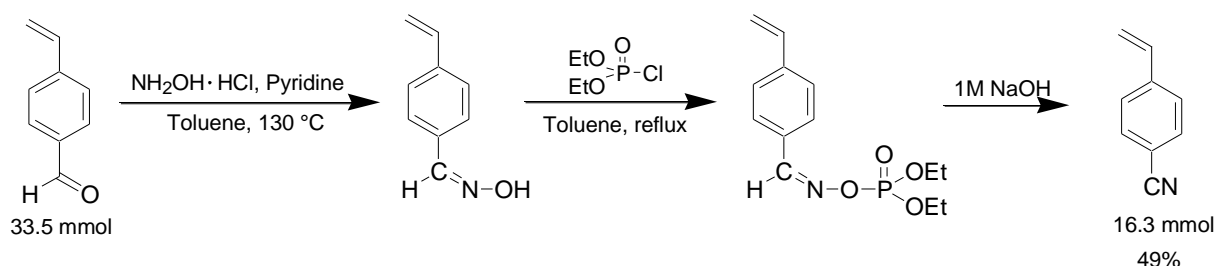


Scheme 1. Synthesis of 4FS

300 mL 三口フラスコを窒素雰囲気下でベーキングし乾燥した。そこに、methyltriphenylphosphonium bromide (10.73 g, 30.5 mmol)と THF 70 mL を加え、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$  のアセトン冷媒中で  $n\text{-BuLi}$  (1.64 M in hexane, 20.0 mL, 32.8 mmol) を滴下した。滴下の際に溶液が黄色に変化した。滴下後、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$  のまま 15 分かくはんし、その後室温で 10 分かくはんした。反応溶液を再度  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却し、4-(diethoxymethyl)benzaldehyde (4.8 mL, 24.2 mmol) と THF 15 mL を滴下した。その際溶液が黄色く懸濁した。滴下後そのままの温度で 30 分かくはんし、氷浴中  $0\text{ }^\circ\text{C}$  で 3 時間かくはんした。さらに、室温で 2 時間かくはんした。かくはん中に反応溶液は均一になった。その後、飽和炭酸水素ナトリウム溶液 10 mL を加え反応停止後、反応溶液を分液ロートに移し水 100 mL を加え、有機層を回収した。さらに、ジエチルエーテル 20 mL を用いて三回抽出した。回収した有機層を飽和 NaCl 水溶液で洗浄後、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を用いて乾燥した。乾燥剤をろ別後、溶媒留去し黄色液体を得た。この合成を 2 回行い、混合したものに THF 70 mL を加え、氷浴中で 0.1 N HCl を 15 mL 滴下し、 $0\text{ }^\circ\text{C}$  で 1 時間かくはんした。その後、室温で 3 時間かくはんした。溶媒留去後、分液ロートに移し塩化メチレンを 50 mL 加え有機層を回収した。さらに、15 mL の塩化メチレンで 3 回抽出した。得られた有機層を、飽和 NaCl 水溶液で洗浄後、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を用いて乾燥した。乾燥剤をろ別し溶媒留去後、 $^1\text{H}$  NMR を測定した。その後、得られた試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。展開溶媒は Hexane/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 15/1(v/v)で行った。Rf 値は Hexane/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 15/1(v/v)の時 0.2 であった。その結果、黄色液体 (4.43 g, 74%) が得られた。合成確認は  $^1\text{H}$  NMR にて行った。

<sup>1</sup>H NMR (δ: ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.43-5.46 (cis CH=CH<sub>2</sub>, d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 5.89-5.94 (trans CH=CH<sub>2</sub>, d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 6.74-6.81 (CH=CH<sub>2</sub>, dd, *J* = 10.9 Hz, 17.6 Hz, 1H), 7.54-7.56 (CHCHCCHO, q, *J* = 8.2, 2H), 7.84-7.86 (CHCHCCHO, d, *J* = 8.2, 2H), 9.99(CHCHCCHO, s, 1H)

#### 4.5 4-シアノスチレン(4CS)の合成



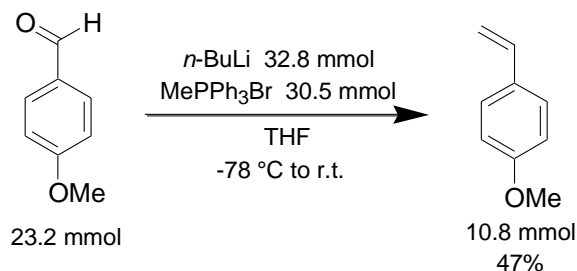
Scheme 2. Synthesis of 4CS

100 mL ナスフラスコに、4FS(1.01 g, 7.60 mmol)、Hydroxylammonium chloride(0.54 g, 7.79 mmol)、ピリジン(1.25 mL, 15.4 mmol)を加え、室温で5分かくはんした。さらに、トルエン 50 mL を加えモルキュラーシーブス 4A を加えたディーン・スタークトラップを用いて 130 °C で 5 時間還流を行った。その後、氷浴により反応溶液を冷却し、析出してきた結晶をろ過により分離した。得られた有機層を、水を用いて二回洗浄し、その後溶媒留去した。得られた黄色液体(0.67 g, 4.55 mmol)、ドライトルエン 10 mL、Diethyl chlorophosphate(0.66 mL, 4.57 mmol)を加え、120 °C で 1 時間還流を行った。その後、氷浴により反応溶液を冷却し、5% NaOH 水溶液を 10 mL 加えた。反応溶液から有機層を回収し、水層はジエチルエーテル約 15 mL で 2 回抽出した。得られた有機層は、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いて乾燥した。乾燥剤をろ別し溶媒留去後、<sup>1</sup>H NMR を測定した。その後、得られた試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。展開溶媒は Hexane/AcOEt = 10/1(v/v)で行った。R<sub>f</sub> 値は Hexane/AcOEt = 10/1(v/v)の時 0.35 であった。その結果、黄色液体(1.02 g, 42%)が得られた。合成確認は <sup>1</sup>H NMR と <sup>13</sup>C NMR にて行った。

<sup>1</sup>H NMR (δ: ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.43-5.46 (cis CH=CH<sub>2</sub>, d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 5.89-5.94 (trans CH=CH<sub>2</sub>, d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 6.69-6.76 (CH=CH<sub>2</sub>, dd, *J* = 10.9 Hz, 17.6 Hz, 1H), 7.47-7.49 (CHCHCCN, q, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.60-7.62 (CHCHCCN, q, *J* = 6.5 Hz, 2H)

<sup>13</sup>C NMR (δ: ppm, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), 111.22 (CCHCHCCN), 117.82 (CH=CH<sub>2</sub>), 119.00 (CCHCHCCN), 126.82 (CCHCHCCN), 132.48 (CCHCHCCN), 135.45 (CH=CH<sub>2</sub>), 141.98 (CCHCHCCN).

## 4.6 4-メトキシスチレン (4MS)の合成

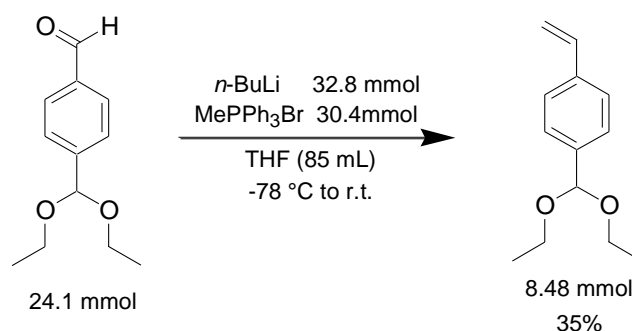


Scheme 3. Synthesis of 4MS

300 mL 三口フラスコを窒素雰囲気下でベーキングし乾燥した。そこに、methyltriphenylphosphonium bromide (10.73 g, 30.0 mmol)と THF 70 mL を加え、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$  のアセトン冷媒中で  $n\text{-BuLi}$  (1.64 M in hexane, 20.0 mL, 32.8 mmol) を滴下した。滴下の際に溶液が黄色に変化した。滴下後、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$  のまま 15 分かくはんし、その後室温で 10 分かくはんした。反応溶液を再度  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却し、4-methoxybenzaldehyde (2.8 mL, 23.2 mmol) と THF 15 mL を滴下した。その際溶液が黄色く懸濁した。滴下後そのままの温度で 30 分かくはんし、氷浴中  $0\text{ }^\circ\text{C}$  で 3 時間かくはんした。さらに、室温で 2 時間かくはんした。かくはん中に反応溶液は均一になった。その後、飽和炭酸水素ナトリウム溶液 10 mL を加え反応停止後、反応溶液を分液ロートに移し水 100 mL を加え、有機層を回収した。さらに、ジエチルエーテル 20 mL を用いて三回抽出した。回収した有機層を飽和 NaCl 水溶液で洗浄後、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を用いて乾燥した。乾燥剤をろ別し溶媒留去後、得られた試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。展開溶媒は Hexane/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 10/1(v/v)で行った。Rf 値は Hexane/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 10/1(v/v)の時 0.45 であった。その結果、透明液体(1.45 g, 47%)が得られた。合成確認は  $^1\text{H}$  NMR にて行った。

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ : ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.81 ( $\text{CHCHCOCH}_3$ , s, 3H), 5.11-5.13 ( $\text{CH=CH}_2$ , d,  $J$  = 10.9 Hz, 1H), 5.58-5.63 ( $\text{CH=CH}_2$ , d,  $J$  = 17.6 Hz, 1H), 6.63-6.70 ( $\text{CH=CH}_2$ , dd,  $J$  = 10.9 Hz, 17.6 Hz, 1H), 6.85-6.87 ( $\text{CHCHCOCH}_3$ , d,  $J$  = 8.8, 2H), 7.33-7.36 ( $\text{CHCHCOCH}_3$ , d,  $J$  = 8.8, 2H).

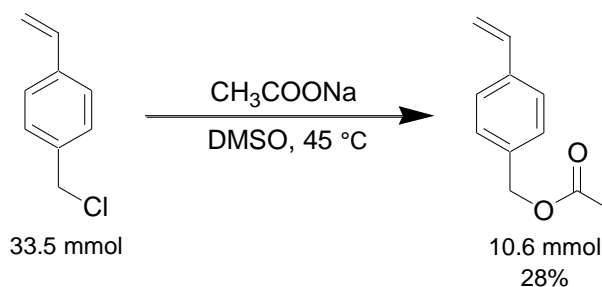
## 4.7 4-(ジエトキシシメチル)スチレン (4DMS)の合成



Scheme 4. Synthesis of 4DMS

300 mL 三口フラスコを窒素雰囲気下でベーキングし乾燥した。そこに、methyltriphenylphosphonium bromide (10.73 g, 30.0 mmol)と THF 70 mL を加え、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$  のアセトン冷媒中で  $n\text{-BuLi}$  (1.64 M in hexane, 20.0 mL, 32.8 mmol) を滴下した。滴下の際に溶液が黄色に変化した。滴下後、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$  のまま 15 分かしくはんし、その後室温で 10 分かしくはんした。反応溶液を再度  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却し、4-(diethoxymethyl)benzaldehyde (4.8 mL, 24.2 mmol) と THF 15 mL を滴下した。その際溶液が黄色く懸濁した。滴下後そのままの温度で 30 分かしくはんし、氷浴中  $0\text{ }^\circ\text{C}$  で 3 時間かしくはんした。さらに、室温で 2 時間かしくはんした。かしくはん中に反応溶液は均一になった。その後、飽和炭酸水素ナトリウム溶液 10 mL を加え反応停止後、反応溶液を分液ロートに移し水 100 mL を加え、有機層を回収した。さらに、ジエチルエーテル 20 mL を用いて三回抽出した。回収した有機層を飽和 NaCl 水溶液で洗浄後、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を用いて乾燥した。乾燥剤をろ別し溶媒留去した。TLC を Hexane/AcOEt = 15/1 (v/v) で確認したところ、 $R_f$  値が 0.3 と 0.0 にスポットが確認できたため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行った。展開溶媒は Hexane/AcOEt=15/1(v/v)で行った。その結果、無色液体(1.75 g, 35%)が得られた。

## 4.8 4-(acetoxymethyl)styrene (4AMS)の合成

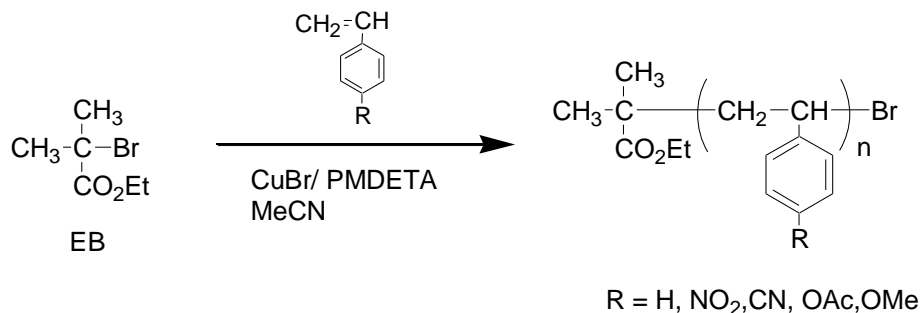


Scheme 5. Synthesis of 4AMS

100 mL ナスフラスコに、4-(chloromethyl)styrene (4CMS) (5.11 g, 33.5 mmol)と  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (3.30 g, 40.3 mmol)、DMSO 30.0 mL を加え、窒素雰囲気下  $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、24 h かくはんした。その後、反応溶液を 200 mL 分液ロートに移し水 100 mL を加え、酢酸エチル 100 mL で 3 回抽出した。回収した有機層に  $\text{MgSO}_4$  を加え乾燥した。乾燥剤をろ別後溶媒留去した。その後、カラムクロマトグラフィーを展開溶媒 Hexane/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 15/1(v/v)で行った。Rf 値は Hexane/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 15/1(v/v)の時 0.45 であった。その後さらに減圧蒸留( $60\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 mmHg)により精製した。その結果、無色液体(1.86 g, 28%)が得られた。 $^1\text{H}$  NMR により構造確認を行った。

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ : ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.09 ( $\text{OCOCH}_3$ , s, 3H), 5.09 ( $\text{CHCHCCH}_2$ , s, 2H), 5.24-5.27 (cis  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , d,  $J$  = 11.0 Hz, 1H), 5.73-5.77 (trans  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , d,  $J$  = 18.2 Hz, 1H), 6.67-6.75 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ , dd,  $J$  = 11.0 Hz, 18.2 Hz, 1H), 7.30-7.32 ( $\text{CHCHCCH}_2$ , d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.39-7.41 ( $\text{CHCHCCH}_2$ , d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H)

## 4.9 ATRP によるスチレン誘導体の重合検討



Scheme 6. ATRP of styrene derivatives

直径 16 mm 試験管を減圧下、プラジェットを用いて加熱し乾燥させた。一つの試験管に CuBr を加え、Ar 置換を 5 回行った。そこに、約 0.2 M の PMDETA/AcCN 溶液、AcCN を加え、凍結脱気を 3 回行った。もう一方の試験管に、スチレン誘導体モノマーと約 0.1 M の EB/AcCN 溶液を加え、凍結脱気を 3 回行った。その後、CuBr/PMDETA の混合溶液をモノマー混合溶液に加え、凍結脱気を 3 回行った。その後、それぞれ重合温度を変えて加熱し重合した。氷浴と空気酸化により反応停止後、重合溶液を少量の THF に溶解しメタノール中に沈殿させポリマーを回収した。poly(4NS)および poly(4CS)の溶解性を Table 1 にまとめた。また、反応条件および結果を Table 2 にまとめ、それぞれのモノマーの典型的な SEC 曲線を Figure 2 にまとめた。

Table 1. Solubility of poly(4CS), poly(4NS)<sup>a</sup>

|           | poly(4NS) | poly(4CS) |          | poly(4NS) | poly(4CS) |
|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| n-ヘキサン    | I         | I         | ピリジン     | I         | S         |
| ベンゼン      | I         | I         | 2-プロパノール | I         | I         |
| トルエン      | I         | I         | アセトニトリル  | I         | S         |
| アニソール     | I         | I         | IPA      | I         | I         |
| ジエチルエーテル  | I         | I         | エタノール    | I         | I         |
| 1,4-ジオキサン | I         | I         | メタノール    | I         | I         |
| クロロホルム    | Sw        | Sw        | NMP      | S         | S         |
| 酢酸エチル     | I         | I         | DMF      | S         | S         |
| THF       | I         | Sw        | DMAc     | S         | S         |
| アセトン      | I         | S         | DMSO     | S         | S         |
| 塩化メチレン    | Sw        | Sw        | water    | I         | I         |

<sup>a</sup> Remarks: S = soluble, I = insoluble, Sw = swelling.

Table 2. ATRP of styrene derivatives

| run | amount of reagents (μmol) <sup>b</sup> |                   |        | monomer<br>(mmol) | AcCN<br>(mL) | temp<br>(°C) | time<br>(h) | yield <sup>c</sup><br>(%) | M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup> |                  | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>d</sup> |                   |
|-----|--|-------------------|--------|-------------------|--------------|--------------|-------------|---------------------------|----------------------------------|------------------|---|-------------------|
|     | EB                                     | CuBr <sub>2</sub> | PMDETA |                   |              |              |             |                           | calc <sup>c</sup>                | SEC <sup>d</sup> |   |                   |
| 1   | 20.0                                   | 40.0              | 40.0   | 4CS,              | 3.83         | 1.18         | 80          | 1                         | 34                               | 8560             | 10500 <sup>e</sup>                          | 1.19 <sup>e</sup> |
| 2   | 20.0                                   | 40.0              | 40.0   | 4CS,              | 3.64         | 1.18         | 80          | 2                         | 50                               | 11800            | 18700 <sup>e</sup>                          | 1.22 <sup>e</sup> |
| 3   | 19.6                                   | 40.4              | 41.3   | 4CS,              | 3.65         | 1.18         | 80          | 3                         | 52                               | 12200            | 6440 <sup>e</sup>                           | 1.22 <sup>e</sup> |
| 4   | 20.8                                   | 41.5              | 41.8   | 4CS,              | 3.69         | 1.18         | 60          | 0.5                       | 1.6                              | 368              | 2970 <sup>e</sup>                           | 1.06 <sup>e</sup> |
| 5   | 20.8                                   | 41.2              | 41.8   | 4CS,              | 3.69         | 1.18         | 60          | 2                         | 26                               | 6150             | 8140 <sup>e</sup>                           | 1.09 <sup>e</sup> |
| 6   | 19.6                                   | 40.0              | 41.3   | 4CS,              | 3.65         | 1.18         | 60          | 3                         | 25                               | 5940             | 10200 <sup>e</sup>                          | 1.17 <sup>e</sup> |
| 7   | 19.6                                   | 40.4              | 41.3   | 4CS,              | 3.66         | 1.18         | 60          | 4                         | 47                               | 11000            | 17100 <sup>e</sup>                          | 1.12 <sup>e</sup> |
| 8   | 19.6                                   | 40.0              | 41.0   | 4CS,              | 3.66         | 1.18         | 40          | 12                        | 11                               | 2730             | 5100 <sup>e</sup>                           | 1.16 <sup>e</sup> |
| 9   | 19.6                                   | 40.0              | 41.0   | 4CS,              | 3.65         | 1.18         | 40          | 20                        | 34                               | 8010             | 19200 <sup>e</sup>                          | 1.30 <sup>e</sup> |
| 10  | 19.6                                   | 40.4              | 19.6   | 4CS,              | 3.64         | 1.18         | 40          | 26                        | 37                               | 8680             | 5595 <sup>e</sup>                           | 1.22 <sup>e</sup> |
| 11  | 20.0                                   | 39.7              | 19.6   | St,               | 4.37         | 1.30         | 60          | 3                         | 0                                | 0                | 0   | -                 |
| 12  | 20.0                                   | 39.7              | 40.0   | St,               | 4.37         | 1.30         | 80          | 1                         | 0                                | 0                | 0   | -                 |
| 13  | 20.0                                   | 39.7              | 40.0   | St,               | 4.37         | 1.30         | 80          | 14                        | 34                               | 7690             | 7940  | 1.22              |
| 14  | 20.5                                   | 40.5              | 41.3   | St,               | 3.67         | 1.30         | 100         | 3                         | 24                               | 4670             | 3210  | 1.12              |
| 15  | 20.5                                   | 40.5              | 41.3   | St,               | 3.67         | 1.30         | 100         | 6                         | 34                               | 6530             | 7210  | 1.27              |
| 16  | 20.5                                   | 40.5              | 41.3   | St,               | 3.67         | 1.30         | 100         | 9                         | 37                               | 7090             | 8800  | 1.44              |
| 17  | 20.5                                   | 40.5              | 41.3   | St,               | 3.67         | 1.30         | 80          | 6                         | 17                               | 3360             | 3450  | 1.10              |
| 18  | 20.5                                   | 40.0              | 41.3   | St,               | 3.67         | 1.30         | 80          | 12                        | 28                               | 5420             | 10100                                       | 1.25              |
| 19  | 20.5                                   | 40.0              | 41.3   | St,               | 3.67         | 1.30         | 80          | 18                        | 38                               | 7280             | 8280  | 1.25              |
| 20  | 20.5                                   | 40.1              | 41.3   | St,               | 3.67         | 1.30         | 80          | 26                        | 48                               | 9140             | 10200                                       | 1.41              |
| 21  | 20.5                                   | 40.5              | 41.3   | St,               | 3.67         | 1.30         | 60          | 24                        | 23                               | 4480             | 3880  | 1.12              |
| 22  | 10.0                                   | 20.4              | 20.6   | St,               | 3.67         | 1.30         | 60          | 40                        | 30                               | 5790             | 4140  | 1.10              |
| 23  | 10.0                                   | 20.4              | 20.6   | St,               | 3.67         | 1.30         | 60          | 61                        | 33                               | 6350             | 6460  | 1.14              |
| 24  | 20.0                                   | 40.0              | 40.0   | 4AS,              | 3.26         | 1.30         | 80          | 1                         | 0                                | 0                | 0   | -                 |
| 25  | 20.0                                   | 40.0              | 40.0   | 4AS,              | 3.26         | 1.30         | 80          | 21                        | 0                                | 0                | 0   | -                 |
| 26  | 20.0                                   | 39.7              | 40.0   | 4AS,              | 3.26         | 1.30         | 80          | 72                        | 17                               | 4600             | 11500                                       | 1.66              |
| 27  | 20.0                                   | 40.0              | 40.0   | 4NS,              | 3.32         | 1.30         | 80          | 0.5                       | 4.5                              | 1120             | -   | -                 |
| 28  | 20.0                                   | 40.0              | 40.0   | 4NS,              | 3.32         | 1.30         | 80          | 2                         | 7.6                              | 1910             | -   | -                 |
| 29  | 20.0                                   | 40.2              | 40.5   | 4NS,              | 2.94         | 1.30         | 80          | 36                        | 38                               | 8060             | 5970 <sup>e</sup>                           | 1.36 <sup>e</sup> |
| 30  | 20.0                                   | 40.8              | 41.5   | 4MS,              | 3.64         | 1.30         | 80          | 72                        | 0                                | 0                | 0   | -                 |
| 31  | 20.5                                   | 40.3              | 41.3   | 4DMS,             | 3.70         | 1.18         | 80          | 12                        | 0                                | 0                | 0   | -                 |
| 32  | 20.5                                   | 40.3              | 41.3   | 4DMS,             | 3.70         | 1.18         | 80          | 94                        | 0                                | 0                | 0   | -                 |
| 33  | 10.0                                   | 20.4              | 20.6   | 4AMS,             | 3.71         | 0.60         | 80          | 24                        | 49                               | 31600            | 34000                                       | 1.19              |
| 34  | 10.0                                   | 20.4              | 20.6   | 4AMS,             | 3.70         | 0.60         | 80          | 48                        | 83                               | 53000            | 79800                                       | 1.55              |

*a* ATRP were carried out under argon atmosphere. Molar ratio of EB/CuBr/PMDETA was 1/2/2. St = styrene, 4NS = *p*-nitrostyrene, 4CS = *p*-cyanostyrene, 4AS = *p*-acetoxystyrene, 4MS = *p*-methoxystyrene, 4AMS = *p*-acetymethylstyrene, EB = ethyl bromoisobutylate, PMDETA = *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine, AcCN = acetonitrile. *b* gravity. *c*  $M_n(\text{calc.}) = [\text{monomer}]/[\text{EB}] \times (\text{MW of monomer}) \times \text{yield}/100 + (\text{MW of EB})$ . *d* Determined by SEC in THF using polystyrene standards. *e* Determined by SEC in DMF containing 0.05 M of LiBr using polystyrene standards.

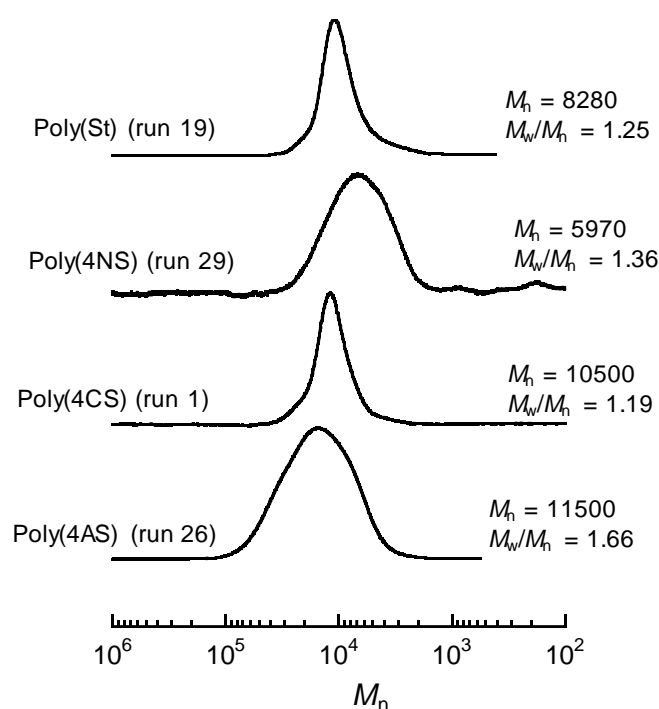


Figure 2. SEC curves of poly(St) (run19), poly(4NS) (run29), poly(4CS) (run1), poly(4AS) (run 26), produced by ATRP in acetonitrile at 80 °C. Eluent of SEC measurement was THF for poly(St) and poly(4AS), and DMF containing 0.05 M LiBr for poly(4NS) and poly(4CS).

モノマーの極性官能基が ATRP の重合速度に与える影響を明らかにすることを目的として、種々の *p*-置換スチレン誘導体の ATRP を試みた。臭化アルキル(EB)を開始剤とし、CuBr/PMDTA 触媒存在下、アセトニトリル溶媒中 80 °C、ニトロ基(NO<sub>2</sub>)、シアノ基(CN)、アセトキシ基(OAc)、メトキシ基(OMe)、アセトキシメチル基を有する *p*-置換スチレンを濃度約 2.1 M に統一し重合を行った。アセトキシ基を有する 4AS の重合においては、72 時間の反応で収率 17% のポリマーを得た(run 26)。得られたポリマーの数平均分子量( $M_n(\text{SEC})$ )は 11500 g mol<sup>-1</sup> であり、収率から算出した理論数平均分子量( $M_n(\text{calc})$ )よりも大きい値だった。これは、開始剤の反応効率が低いために分子量が大きな値を示したと考えられる。Gao らは 90 °C の溶媒なしのバルク重合において定量的に重合の進行したことを報告しているが、この場合 Figure 2 に示すとおり、分子量分布( $M_w/M_n$ )は 1.66 と広い値を示しており、重合は制御されずに進行したと考えられる。また、メトキシ基を有する 4MS の重合では、ポリマーが得られなかった(run 30)。このことから、電子供与性官能基を有するスチレンの場合、従来の ATRP においては反応が進行しづらいことがわかった。4AMS の重合においては、



24 時間以内に 47%の収率でポリマーを得た(run 31)。

それに対して、電子吸引性官能基(EWG)を置換したスチレンの場合、反応は速やかに進行した。シアノ基を有する 4CS の重合においては、1 時間以内の反応で収率 34%に達した(run 1)。得られたポリマーは、 $M_n(\text{calc})$ と  $M_n(\text{SEC})$ が比較的一致しており、 $M_w/M_n$ が 1.19 と狭い値を有した。また、以下の Figure 6 に示すとおり、一次プロットにおいて反応時間と共に反応率が直線的に増加していることから、制御された重合が進行していると考えられる。同様に EWG を有する 4NS の重合においては、反応の進行は確認できたが  $M_w/M_n$ が 1.36 と広い値を示した(run 29)。これは、比較するために用いていたアセトニトリルに対して溶解性が低く、不均一のまま反応が進行してしまったためであると考えられる。

以下の Figure 3 には、80 °C の重合における 4CS およびスチレン、4AS、の一次プロットを示す。一次プロットの傾きから算出した 4CS、スチレン、4AS の見かけの反応速度定数( $k_p^{\text{app}}$ )はそれぞれ  $6.7 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $6.1 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $6.1 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ だった。4CS の反応速度は、4AS に比べ非常に速く、これはシアノ基の電子吸引効果により生長末端である C-Br 結合の解離を誘発しラジカル活性種を形成するため迅速な反応をもたらしていると考えられる。

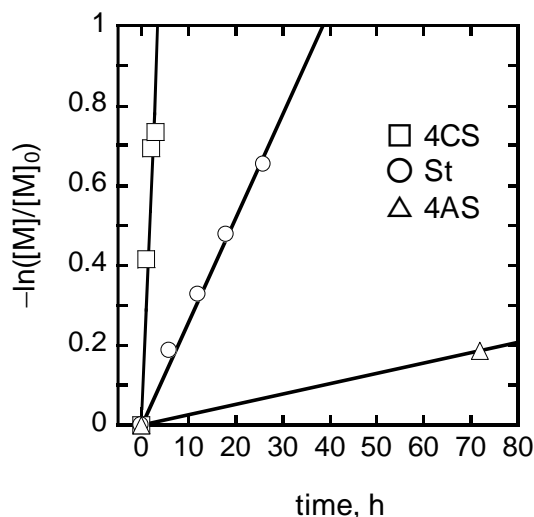


Figure 3. Kinetic plot of ATRP of 4CS, St, and 4AS initiated with EB using CuBr/PMDETA in acetonitrile at 80 °C.  $[\text{monomer}]_0 = 2.1 \text{ M}$ .  $[\text{EB}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{PMDETA}]_0 = 1/2/2$ .

次に、スチレンおよび 4CS の重合における活性化エネルギーを算出するために、重合速度の温度依存性について検討した。スチレンおよび 4CS の各温度における一次プロットおよびアレニウスプロットを以下の Figure 4、Figure 5 に示した。

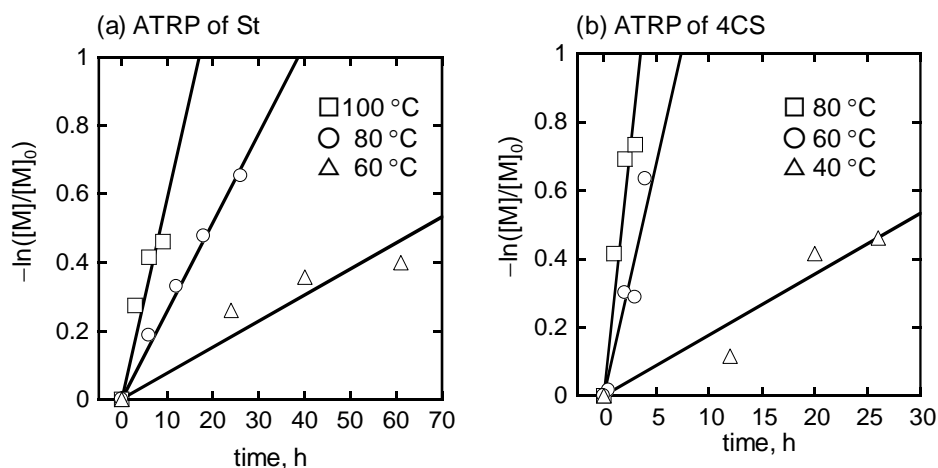


Figure 4. Kinetic plots for ATRP of (a) styrene (St) at 100 °C, 80 °C, 60 °C and (b) 4-cyanostyrene (4CS) at 80 °C, 60 °C, 40 °C initiated with ethyl 2-bromoisobutylate (EB) using CuBr/PMDETA in acetonitrile.  $[St]_0 = 2.15$  M,  $[4CS]_0 = 2.15$  M,  $[EB]_0 = 0.118$  M,  $[EB]_0/[CuBr]_0/[PMDETA]_0 = 1/2/2$ .

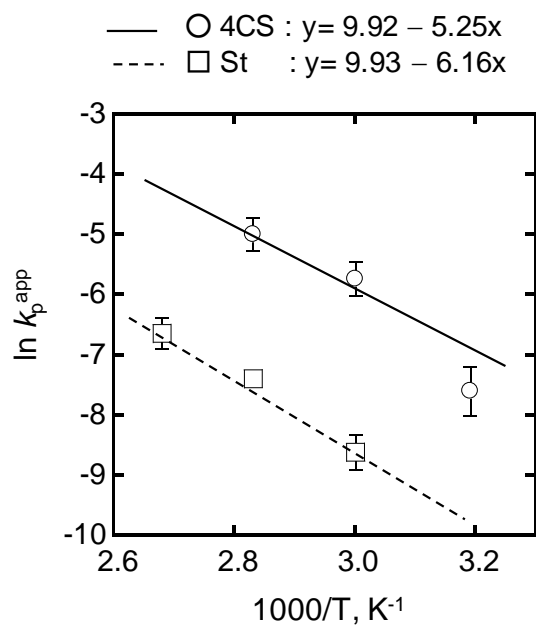


Figure 5. Arrhenius plots of the  $k_p^{app}$  values for ATRP of (a) styrene (St) at 100 °C, 80 °C, 60 °C and (b) 4-cyanostyrene (4CS) at 80 °C, 60 °C, 40 °C initiated with ethyl 2-bromoisobutylate (EB) using CuBr/PMDETA in acetonitrile.  $[St]_0 = 2.15$  M,  $[4CS]_0 = 2.15$  M,  $[EB]_0 = 0.118$  M,  $[EB]_0/[CuBr]_0/[PMDETA]_0 = 1/2/2$ . All the  $k_p^{app}$  data were listed in Table 2 in main article. The solid and the dotted lines are the fitting line corresponding to 4CS and St.

スチレンの ATRP における 100 °C、80 °C、60 °C での  $k_p^{\text{app}}$  はそれぞれ  $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $6.1 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  and  $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  だった。また、4CS の 80 °C、60 °C、40 °C における  $k_p^{\text{app}}$  はそれぞれ  $6.7 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  だった。ATRP における Figure 5 のアレニウスプロットから算出したスチレンの ATRP における活性化エネルギーは  $51.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  であり、文献値 ( $49.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) に近い値であった<sup>5</sup>。それに対して、4CS の活性化エネルギーは  $43.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  とわずかに低い値だった。これは、反応速度同様に置換基の電子吸引効果により生長反応における活性化エネルギーが低いためであると考えられる。

次に、それぞれのモノマーの見かけの反応速度定数を Table 3 にまとめた。

Table 3. Apparent polymerization rate constant of *p*-substituted styrene <sup>a</sup>

| monomer | <i>p</i> -substituent              | $\sigma_p$ <sup>b</sup> | $k_p^{\text{app}}$ (s <sup>-1</sup> ) | $\log(k_{\text{pX}}/k_{\text{pH}})$ <sup>c</sup> |
|---------|------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|
| 4NS     | NO <sub>2</sub>                    | 0.78                    | $2.2 \times 10^{-3}$                  | 0.55   |
| 4CS     | CN                                 | 0.66                    | $6.7 \times 10^{-3}$                  | 1.04   |
| 4AS     | OCOCH <sub>3</sub>                 | 0.31                    | $6.1 \times 10^{-5}$                  | -1.00  |
| 4AMS    | CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub> | 0.05                    | $9.0 \times 10^{-4}$                  | 0.17   |
| St      | H                                  | 0.0                     | $6.1 \times 10^{-4}$                  | 0.0  |
| 4MS     | OCH <sub>3</sub>                   | -0.27                   | -                                     | -  |

<sup>a</sup> ATRP were carried out using EB/CuBr/PMDETA (1/2/2) in acetonitrile under argon atmosphere at 80 °C. [M]<sub>0</sub> = 2.32 M. <sup>b</sup> Hammett constant of para-substituent. <sup>c</sup> The  $k_{\text{pX}}$  and  $k_{\text{pH}}$  are apparent polymerization rate constant of para-substituted styrene with X and unsubstituted styrene, respectively

EWG 基を有するモノマーの反応速度を並べると、4CS > 4NS > 4AMS > St の順にスチレンよりも速く反応が進行することがわかった。この傾向は、過去に報告されている結果と比較してよく一致していると考えられる。例えば Qiu らは、1-フェニルエチルブロマイドを開始剤とし、CuBr/bpy 触媒存在下ジフェニルエーテル中 110 °C で種々の *p*-置換スチレンの ATRP を行っており、反応速度はそれぞれ CF<sub>3</sub> > Br, Cl > F, H > OMe > Me > *tert*-butyl (tBu) の順序で速く進行したと報告している<sup>6</sup>。Imoto らは 1965 年に 30 °C 無溶媒中での従来のフリーラジカル重合において EWG 基を有する *p*-置換スチレンの重合速度が、CN > Br > Cl > F > H > Me > OMe の順に大きな値を示すことが報告されている<sup>7</sup>。同様の傾向は、20~40 °C のパルスレーザー重合測定においても報告されている<sup>8</sup>。また、TEMPO と過酸化ベンゾ

イルを用いた 130 °C でのニトロキシドを介した重合の場合、クロロメチル( $\text{CH}_2\text{Cl}$ )や  $\text{Cl}$  を有する  $p$ -置換スチレンは  $\text{F}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{OMe}$  に比べはるかに速く重合が進行することが報告されている。多くの研究においてスチレン誘導体における置換基の影響は、 $\log(k_{\text{pX}}/k_{\text{pH}})$ に関する Hammett の関係により議論されており<sup>9</sup>、 $k_{\text{pX}}$  および  $k_{\text{pH}}$  はそれぞれ置換基を有するスチレンおよび無置換のスチレンの生長速度定数を表している。本研究において  $p$ -置換および無置換のスチレンの ATRP によって得られた  $k_{\text{p}}^{\text{app}}$  を  $k_{\text{pX}}$  および  $k_{\text{pH}}$  に適用し、Hammett パラメータ( $\sigma_{\text{p}}$ )との相関図を Figure 9 に示した。

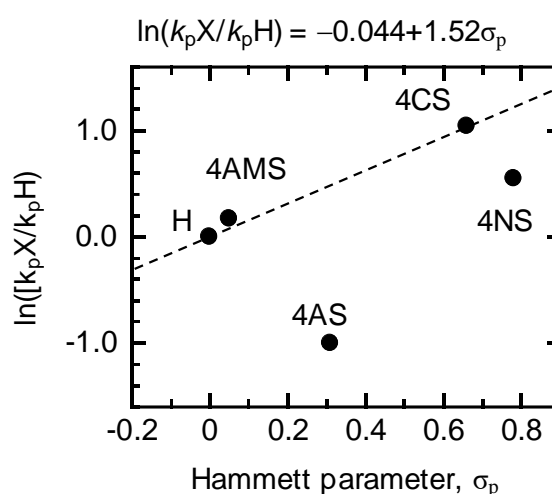
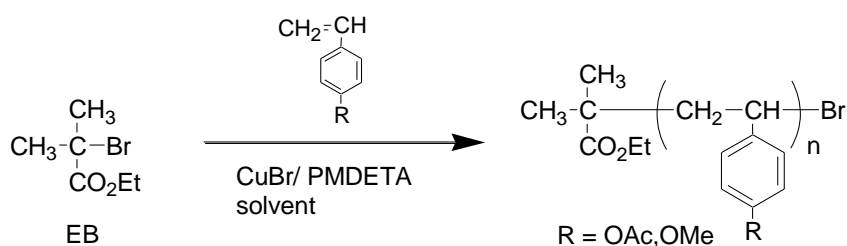


Figure 6. Hammett relation plots for  $\ln(k_{\text{pX}}/k_{\text{pH}})$  in ATRP of para-substituted styrenes (including St) initiated with EB using  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$  in acetonitrile at 80 °C. The  $k_{\text{pX}}$  and  $k_{\text{pH}}$  are the apparent rate constants of polymerization of X-substituted St and unsubstituted St, respectively. The  $k_{\text{p}}^{\text{app}}$  value for ATRP of St in Table 3 was used as the  $k_{\text{pH}}$ .

置換基の Hammett パラメータは以下の数値を用い、 $\text{NO}_2$  ( $\sigma_{\text{p}} = 0.78$ ) >  $\text{CN}$  ( $\sigma_{\text{p}} = 0.66$ ) >  $\text{OAc}$  ( $\sigma_{\text{p}} = 0.31$ ) > アセトキシメチル( $\sigma_{\text{p}} = 0.05$ ) >  $\text{OMe}$  ( $\sigma_{\text{p}} = -0.27$ )の順で大きい値である<sup>10,11</sup>。Hammett 方程式  $\log(k_{\text{pX}}/k_{\text{pH}}) = \rho \sigma_{\text{p}}$  で定義された反応定数  $\rho$  は 1.52 であり、過去の報告における値と一致している<sup>6</sup>。4NS は Hammett プロットの関係直線より低い値を示しているが、Hammett パラメータから予想されるように  $\text{NO}_2$  の強い電子吸引性の効果によってスチレンや 4AMS などに比べはるかに速く重合が進行した。Imoto らによる報告によれば、フリーラジカル重合における置換基を有するスチレンの場合は  $\rho = 0.6$  と ATRP に比べはるかに低い値である<sup>7</sup>。したがって、4NS の場合は ATRP の系においてもフリーラジカル重合のよ

うに制御されず反応が進行していることが示唆される。興味深いことに、4AS においては ATRP やフリーラジカル重合の両方の系においても Hammett の関係からはほど遠い値を示した。アセトキシ基は、Hammett パラメータにおいて正の値であり弱い EWG 基であるが、EDG 置換スチレンのように、スチレンよりも非常に低い  $k_p^{app}$  を示した。この結果から、4AS はラジカル重合において非常に興味深い反応性を有することがわかった。そこで次に、重合速度を加速させるために、フルオロアルコールやフェノールなどの添加効果を検討した。

#### 4.10 スチレン誘導体の ATRP における溶媒効果の検討



Scheme 7. ATRP of styrene derivatives

直径 16 mm 試験管を減圧下、プラジェットを用いて加熱し乾燥させた。試験管に CuBr と bpy を加え、Ar 置換を 5 回行った。そこに HFIP、約 0.1 M の EB/AcCN 溶液、モノマーを順に加え、凍結脱気を 3 回行った。その後、それぞれ重合温度を変えて加熱し重合した。氷浴と空気酸化により反応停止後、重合溶液を少量の THF に溶解しメタノール中に沈殿させポリマーを回収した。反応条件および結果を Table 4 に示した。また、スチレン誘導体と比較した SEC カーブを Figure 7 に示した。

Table 4. Polymerization 4AS and 4MS with EB using CuBr/bpy catalyst in various solvents <sup>a</sup>

| run | monomer<br>(mmol) | EB<br>(mmol)       | solvent<br>(mL) | additives<br>(mmol)             | temp.<br>(°C) | time<br>(h) | yield <sup>b</sup><br>(%) | $M_n$              |                  | $M_w/M_n^d$ |
|-----|-------------------|--------------------|-----------------|---------------------------------|---------------|-------------|---------------------------|--------------------|------------------|-------------|
|     |                   |                    |                 |                                 |               |             |                           | calc. <sup>c</sup> | SEC <sup>d</sup> |             |
| 35  | 4AS, 6.54         | 0.040              |                 |                                 | 50            | 24          | 0                         | 0                  | 0                | -           |
| 36  | 4AS, 6.54         | 0.040              | HFIP, 0.69      |                                 | 50            | 24          | 4.1                       | 1280               | 4195             | 1.18        |
| 37  | 4AS, 6.54         | 0.036              | HFIP, 0.80      |                                 | 50            | 48          | 44                        | 13300              | 4210             | 1.24        |
| 38  | 4AS, 6.54         | 0.036              | HFIP, 1.20      |                                 | 50            | 50          | 58                        | 17400              | 6910             | 1.12        |
| 39  | 4AS, 6.54         | 0.040              | HFIP, 1.38      |                                 | 50            | 24          | 39                        | 8580               | 6940             | 1.45        |
| 40  | 4AS, 6.54         | 0.040              | HFIP, 1.38      |                                 | 30            | 24          | 18                        | 4970               | 9230             | 1.35        |
| 41  | 4AS, 6.54         | 0.036              | HFIP, 1.60      |                                 | 50            | 48          | 65                        | 19600              | 5070             | 1.20        |
| 42  | 4AS, 6.54         | 0.040              | HFIP, 1.72      |                                 | 50            | 24          | 71                        | 19000              | 5570             | 1.50        |
| 43  | 4AS, 6.54         | 0 <sup>e</sup>     | HFIP, 1.50      |                                 | 50            | 72          | 0                         | 0                  | 0                | -           |
| 44  | 4AS, 6.54         | 0.040 <sup>f</sup> | HFIP, 1.38      |                                 | 50            | 24          | 0                         | 0                  | 0                | -           |
| 45  | 4AS, 6.54         | 0.041              | TFE, 1.00       |                                 | 50            | 66          | 0                         | 0                  | 0                | -           |
| 46  | 4AS, 6.54         | 0.041              | TFE, 1.50       |                                 | 50            | 48          | 0                         | 0                  | 0                | -           |
| 47  | 4AS, 3.27         | 0.020              | AcCN, 0.70      | PFP, 0.929                      | 50            | 72          | 0                         | 0                  | 0                | -           |
| 48  | 4AS, 3.27         | 0.020              | AcCN, 1.20      | phenol, 6.63                    | 60            | 72          | 0                         | 0                  | 0                | -           |
| 49  | 4AS, 3.27         | 0.020              | HFIP, 1.20      | phenol, 6.63                    | 60            | 72          | 0                         | 0                  | 0                | -           |
| 50  | 4AS, 3.27         | 0.020              | AcCN, 0.50      | Sc(OTf) <sub>3</sub> ,<br>0.082 | 80            | 24          | 12                        | 3060               | 6360             | 1.28        |
| 51  | 4AS, 3.27         | 0.020              | AcCN, 0.50      | Sc(OTf) <sub>3</sub> ,<br>0.122 | 80            | 18          | 62                        | 16400              | 30500            | 1.84        |
| 52  | 4MS, 3.58         | 0.040              |                 |                                 | 100           | 72          | 0                         | 0                  | 0                | -           |
| 53  | 4MS, 4.94         | 0.020              | HFIP, 1.00      |                                 | 50            | 8           | 90                        | 29300              | 38500            | 4.89        |
| 54  | 4MS, 3.78         | 0 <sup>e</sup>     | HFIP, 1.00      |                                 | 50            | 15          | 90                        | -                  | 53400            | 9.92        |
| 55  | 4MS, 3.73         | 0.020              | TFE, 1.10       |                                 | 50            | 3           | 94                        | 23300              | 8530             | 2.07        |
| 56  | 4MS, 3.90         | 0 <sup>e</sup>     | TFE, 1.00       |                                 | 50            | 28          | 4                         | -                  | 22000            | 1.75        |
| 57  | 4MS, 3.45         | 0.020              | AcCN, 0.70      | PFP, 0.880                      | 50            | 24          | 38                        | 8770               | 2100             | 1.07        |
| 58  | 4MS, 3.27         | 0.020              | AcCN, 1.20      | phenol, 6.63                    | 50            | 72          | 38                        | 9240               | 2360             | 1.08        |

<sup>a</sup> All polymerizations were carried out under argon atmosphere. Molar ratio of EB/CuBr/bpy was 1/2/2. 4AS = *p*-acetoxystyrene, 4MS = *p*-methoxystyrene, EB = ethyl bromoisobutylate, bpy = 2,2'-bipyridyl, AcCN = acetonitrile, HFIP = 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol, TFE = 2,2,2-trifluoroethanol, PFP = pentafluorophenol. <sup>b</sup> gravity. <sup>c</sup>  $M_n(\text{calc.}) = [\text{monomer}]/[\text{EB}] \times (\text{MW of monomer}) \times \text{yield}/100 + (\text{MW of EB})$ . <sup>d</sup> Determined by SEC in THF using polystyrene standards. <sup>e</sup> CuBr (0.040 mmol) and bpy (0.040 mmol) were used. <sup>f</sup> Polymerization was carried out in the absence of CuBr/bpy catalyst.

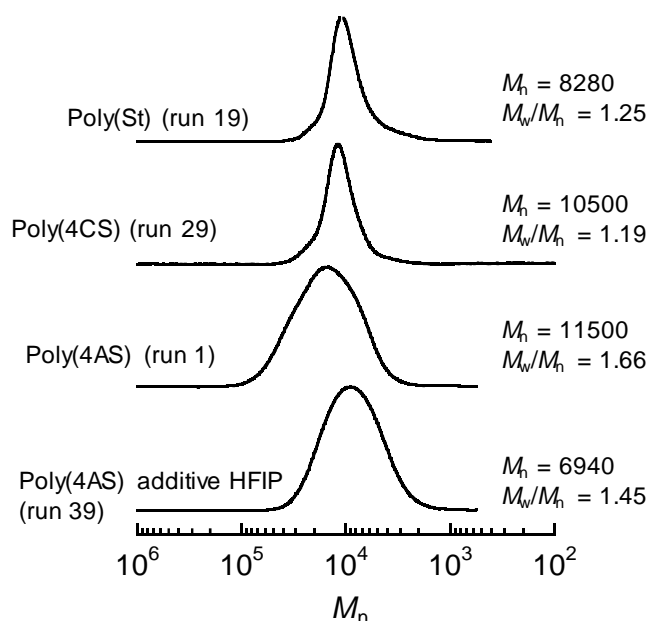


Figure 7. SEC curves of poly(St) (run19), poly(4CS) (run1), poly(4AS) (run 26), produced by ATRP in acetonitrile at 80 °C, and poly(4AS) (run 39) prepared by polymerization in HFIP at 50 °C. Eluent of SEC measurement was THF for poly(St) and poly(4AS), and DMF containing 0.05 M LiBr for poly(4CS).

EDG 置換モノマーの重合速度を高めるために、モノマーのアセトキシ基またはメトキシ基と水素結合相互作用を形成することが期待されるフルオロアルコールおよびフェノールなどの極性溶媒中で ATRP を行った。Table 3 に示すように、この検討において ATRP は、重合中に PMDETA がフルオロアルコールと反応してアンモニウム塩を形成するため、PMDETA の代わりに配位子として bpy を用いて行った。4.7 で述べたように、4AS の重合において、アセトにトリル中 80 °C、72 時間の反応では低い収率でのみポリマーが得られた。さらに、比較対象として 50 °C で重合を行ったところポリマーは得られなかった(run 35)。それに対して、HFIP (0.69 mL) 存在下での 4AS の重合は 50 °C で反応が進行しポリマーが得られたが、収率はわずか 4% であった(run 35)。HFIP の量を 0.69 mL から 1.72 mL に増加させると、ポリマーの収率は 4% から 71% に大きく増加した(run 35-42)。しかしながら、得られたポリマーの  $M_n$  (SEC) は、モノマーと EB の収率およびモル比によって計算された  $M_n$  (calc) よりもはるかに低い値を示した。 $M_n$  (SEC) はポリマー収率と共に増加せず、これは連鎖移動反応が生じている、あるいは重合中に追加の開始剤種が生成されたことを示唆している。

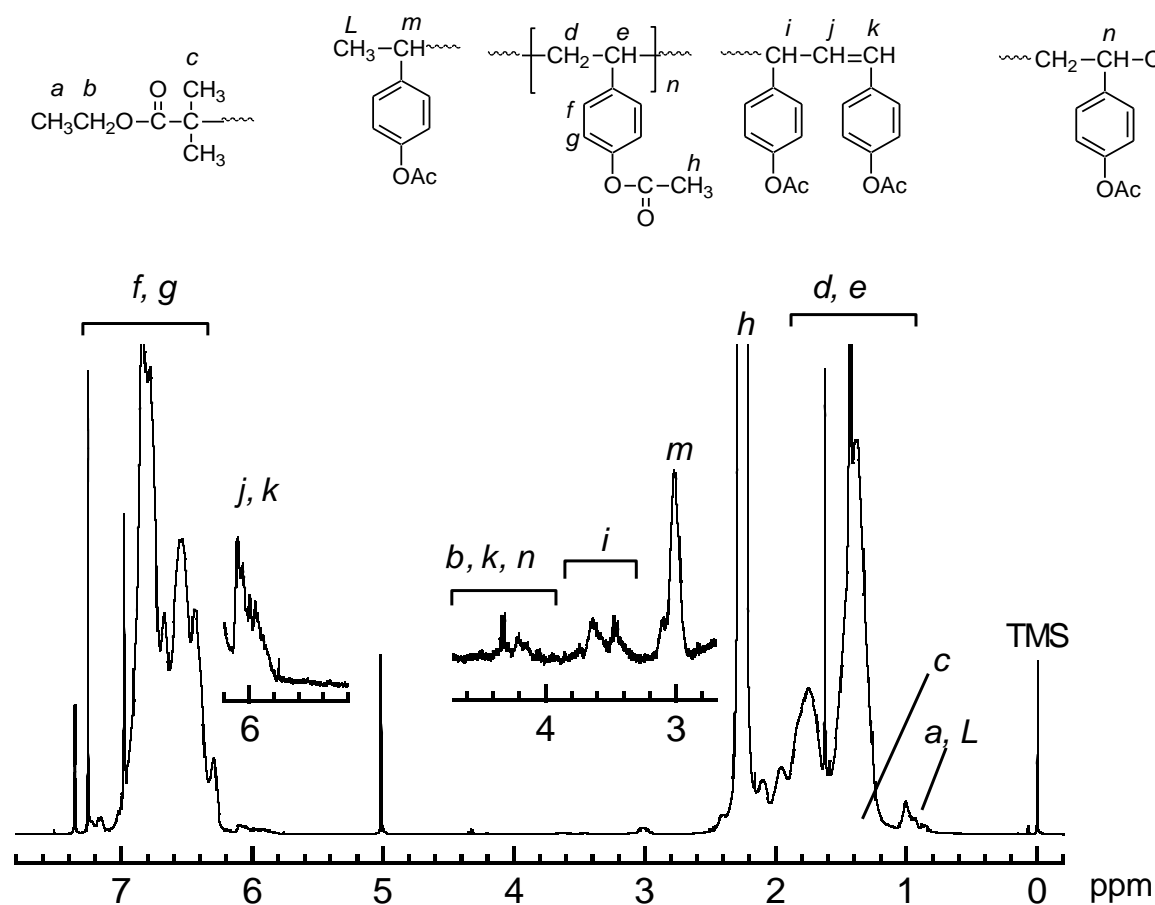


Figure 8.  $^1\text{H}$  NMR spectrum and signal assignment of poly(4AS) obtained by polymerization in the presence of CuBr/bpy catalyst in HFIP at 50 °C for 24 h. Inset are vertically extended spectra.

Figure 8 に HFIP 中での重合によって得られた poly(4AS) の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。EB のメチレンに相当する 4.2～4.3 ppm のシグナル(*b*)の強度は非常に低かった。poly(4AS) の  $M_n$  は、EB のメチレン由来のシグナルと 6.9～7.5 ppm のポリマーのフェニル基の積分比から 25500 g mol $^{-1}$  であり、SEC から算出した  $M_n$  (6910 g mol $^{-1}$ ) に比べ非常に大きい値を示した。これは、重合中に連鎖移動反応が生じた可能性を示唆している。EB が HFIP 中で 4AS の重合を開始した後に、開始点のプロトンを脱離し、新しい重合開始点となるプロトン形成することが可能である。ここで、run 43 の場合を考えると、開始剤である EB なしの重合においてポリマーは得られず、HFIP 自体が開始剤として働いていないことは明らかで



ある。EB と HFIP を加えることで 4AS の重合を開始したことを考えると、4AS のカチオン重合が HFIP 溶液中で生じていると考えられる。また次に、MALDI-TOF-MS の測定結果を Figure 9 に示した。測定の際、イオン源として NaTFA を用いた。

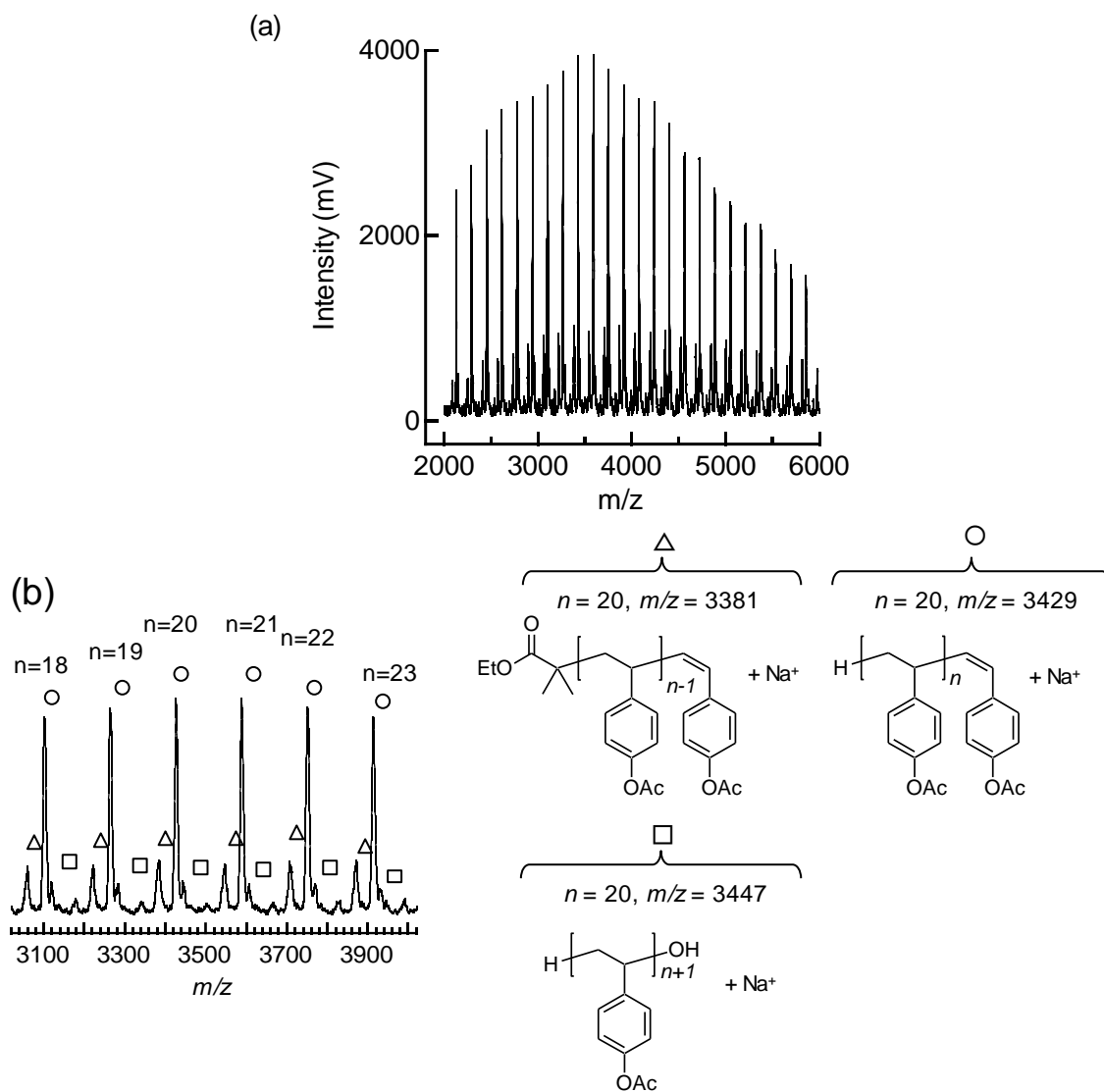


Figure 9. MALDI-TOF-MS spectrum of poly(4AS) synthesized by polymerization in the presence of CuBr/bby catalyst in HFIP at 50 °C for 24 h. Sodium trifluoroacetate was used as an ion source. Triangle, circle, and square symbols are sequential peaks corresponding to the chemical structure shown above, respectively.

3種類の連続したピークが観察され、各間隔は4ASモノマーの質量( $m/z = 162.19$ )に対応した。しかし、ATRP由来の構造として典型的なエチルイソブチレートで開始され臭化物で反応停止したポリマーの質量に対応するピークは全く存在しなかった。最も強い強度を有する質量ピークは、プロトンで開始したナトリウムイオン化 poly(4AS)の質量とよく一致した(○記号で示したピーク)。△記号で示した連続ピークは、エチルイソブチレートの構造を有するナトリウムイオン化 poly(4AS)と一致した。□で示した第3のピークは、プロトンで開始され、水酸基で反応停止したカチオン重合によって形成される水素および水酸基を有する poly(4AS)の質量に対応する。

実際、poly(4AS)の MALDI-TOF-MS スペクトルによる鎖末端の提案された化学構造は、Figure 6 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルより見出された。プロトン脱離により形成された  $\text{CH}=\text{CH}$  結合に対応するシグナルは 6.0 ppm に観察された。3.4 および 3.6 ppm のピークはオレフィン末端の最後から2番目のメチンに帰属された。1.0 および 3.0 ppm におけるピークは、それぞれ鎖長のメチルメチンおよび最後から2番目のメチンに起因した。MALDI-TOF-MS スペクトルのピーク積分比を考慮すると、EB によって生成された poly(4AS)の量は非常に少なかった。これは、主に連鎖移動反応によって生成される多量のプロトンが4ASのカチオン重合を開始し得られたポリマーの収率を増加させ、 $[4\text{AS}] / [\text{EB}]$ 比に基づく理論値より低い  $M_n$  を有するポリマーが生じたためであると考えられる(run 41,42)。

これらの分光学的構造解析および重合結果に基づいて、以下の連鎖移動重合の反応機構が考えられる。まず、poly(4AS)は、EB なしでの HFIP 中の重合ではポリマーが生成されなかった(run 43)。これは、HFIP 自体が4ASの重合を開始できないことを示している。さらに、銅触媒なしの HFIP 中での4ASの重合では、反応が進行しなかった(run 44)。これらの結果は、重合を開始するためには HFIP だけでなく、EB および銅触媒も必要であることを示唆している。したがって、重合の初期段階において、EB は、CuBr 触媒による C-Br 結合の均一な解離によるラジカル重合を開始した。その後、HFIP の存在下で増殖する鎖末端での  $\beta$ -プロトンの脱離または HBr の脱離が起こり、不飽和結合構造および遊離プロトンが生成された。HBr の生成が連続して起こると、4AS に HBr が付加されそれらが ATRP を開始して新たな開始点となりポリマーを生成した。Matyjaszewski らは、St の ATRP において PS 鎖末端から HBr が除去されていることを観察している<sup>12</sup>。1-フェニルエチルブロミド (1-PEBr)を用いた反応によれば、1-PEBr からの HBr の脱離はラジカル種の酸化を介して Cu(I)触媒の存在下、極性溶媒中で自然に生じている。この脱離反応の速度は非常に遅いの

で、重合速度が十分に高い場合については通常無視できる。しかしながら、4AS の場合、Cu(I)により触媒される脱離反応は、AcCN および HFIP のような極性溶媒中でさえも極めて遅い反応であり、成長する poly(4AS)鎖末端から HBr を除去すると連鎖移動重合が誘導され、低い  $M_n$  を有するポリマーが得られたと考えられる。

Figure 9 で述べたように、プロトンで開始され、水酸基で反応停止したカチオン重合によって形成される水素および水酸基を有する poly(4AS)の質量に対応するピークが確認されていた。リビングカチオン重合による 4AS の重合の研究は、Aoshima らによって行われている。1-フェニルエチルクロライドで開始した 4AS のカチオン重合は、酢酸エチルおよび塩化テトラブチルアンモニウムなどの適切な添加剤の存在下、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中 0 °C で SnCl<sub>4</sub> を使用して進行し、定量的にポリマーを生成する。特に、テトラブチルアンモニウムクロライドは、4 時間で収率が 100%に達し、効率的に重合時間を減少させたが、エチルアセテートの存在下での 4AS のカチオン重合は収率 97%に達するために 24 時間を要した。このように、連鎖移動反応による  $\beta$ -プロトンの脱離からカチオンが生じた可能性が考えられる。しかし、MALDI-TOF-MS は定量的ではないが、水酸基末端 poly(4AS)の質量ピーク強度は他の連続ピークと比較して小さかった。また、EB 非存在下での HFIP 溶媒中の重合ではポリマーが得られなかった。HFIP は、非常に酸性度が高く、プロトンを生成する可能性がありそこからカチオン重合が進行すると考えられるが、全くポリマーが生成されなかった。また、ラジカル捕捉能を有するフェノールや PFP の存在下では重合は進行しなかった(run 49)。そのため、カチオン重合のプロセスによる重合はごくわずかに生じたのみであると考えられる。

次に、4AS と HFIP の分子間相互作用を考察するために、両者を混合し <sup>13</sup>C NMR 測定を行った。その結果を以下の Figure 10 に示した。

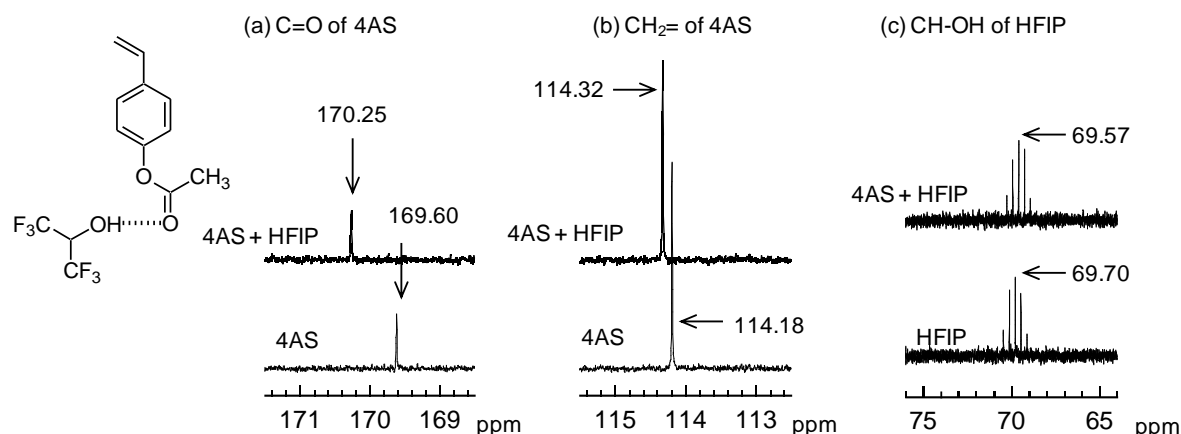


Figure 10. Expanded view of (a) the carbonyl and (b) the  $\beta$ -carbon of 4AS resonances in the presence (upper) and the absence (lower) of HFIP, and (c) methine carbon of HFIP resonance in the presence of 4AS (upper) and the absence of 4AS (lower) in  $^{13}\text{C}$  NMR spectra in  $\text{CDCl}_3$ . Concentration of 4AS and HFIP were both 0.1wt%.

上記に示すように、 $\text{CDCl}_3$  中の 4AS の  $\text{C}=\text{O}$  のシグナルは、HFIP の添加によって明らかに 169.60~170.25 ppm にシフトした。4AS の  $\beta$ -炭素由来の 114.18 ppm シグナルは、HFIP 存在下でより高磁場(114.32 ppm)にシフトした。HFIP のメチン  $\text{CH}(-\text{OH})$  の中心ピークは、4AS と HFIP の混合によって 69.70 から 69.57 ppm とわずかに移動した。これらのシグナルシフトは、4AS の  $\text{C}=\text{O}$  と HFIP の  $\text{OH}$  との間の相互作用が、ビニル基の電子密度を減少させる電子引き抜き効果をもたらすことを示唆している。これは 4AS の ATRP がラジカル重合速度を加速するためには好ましいが、カチオン重合の進行においては好ましくない効果である。実際、poly(4AS)は、30  $^{\circ}\text{C}$  でも HFIP 存在下で重合することによりポリマーは得られたが、収率は 18% と低かった(run 40)。run35-42 の場合、上述したように HFIP の添加量が増加するにつれて、ポリマー収率も増加した。したがって、HFIP と 4AS との配位がラジカル重合のための 4AS モノマーの反応性を高め、収率の向上をもたらすと考えた。一方、プロトンを生成するために連鎖移動反応も起こり、カチオン重合が開始された。50  $^{\circ}\text{C}$  で重合によって生成された poly(4AS)の  $M_n$  は、理論値よりはるかに低い約 4000~6000  $\text{g mol}^{-1}$  であった。対照的に、run 40 において 30 $^{\circ}\text{C}$  で生成された poly(4AS)は、おそらく低い開始剤効率のために、理論値よりも大きな  $M_n$  (9200  $\text{g mol}^{-1}$ )を有していた。

次に、さらに強い相互作用を期待して TFE、PFP およびフェノール存在下での重合を試

みた(run 45-48)。しかし、いずれの場合においてもポリマーは得られなかった。それらの溶媒の酸解離定数(pKa)はそれぞれ PFP (pKa=5.50)、HFIP(9.3)、フェノール(9.95)、TFE(12.5)の順であり、PFP は HFIP よりも高い酸性度を有するが、4AS の重合に有効な溶媒は HFIP のみであった。カチオン重合は HFIP 溶媒中で起こったが、4AS の重合は PFP 溶媒中で起こらなかったため、酸性度のみでは説明できない結果となった。Sc(OTf)<sub>3</sub> の存在下での 4AS の重合は、30500 g mol<sup>-1</sup> と大きな  $M_n$  を有するポリマーが得られた(run 50,51)。予想される反応機構は、ルイス酸と 4AS のアセトキシ基との相互作用が、電子吸引効果により C-X 結合解離を誘発してラジカル重合の速度を加速させるためであると考えていた。しかし残念なことに、Sc(OTf)<sub>3</sub> の強いルイス酸の影響によりラジカル重合ではなくカチオン重合が促進された。

4MS の場合、フルオロアルコールの存在下で顕著にカチオン重合が生じていることがわかった。HFIP の存在下 50 °C で 4MS の重合を行ったところ、収率 90% に達したのに対し(run 53)、100 °C で通常の ATRP を行ったところポリマーは得られなかった(run 52)。さらに、HFIP 中の EB を用いない重合では、 $M_n$  が 53400 g mol<sup>-1</sup>、さらに非常に広い分子量分布を有する poly(4MS) が得られ(run 56)、HFIP が 4MS のカチオン重合の開始剤として働いたことを示している。TFE、PFP、およびフェノールを用いた 4MS の重合においても同様の結果が観察された。EB で重合して得られた重合体の  $M_n$  は 2100~8530 g mol<sup>-1</sup> であり、[4MS] / [EB] のモル比と収率に基づく理論値よりもはるかに小さかった。従って、連鎖移動重合はカチオン重合中に非常に頻繁に生じていると考えられる。PFP の存在下で重合した poly(4MS) の MALDI-TOF-MS スペクトルは、プロトンで開始し、β-プロトンの脱離またはフリーデル - クラフト反応によって停止した poly(4MS) に対応する連続質量ピークを示した(Figure 11)。PHP により停止した poly(4MS) に起因する質量も部分的に観察された。

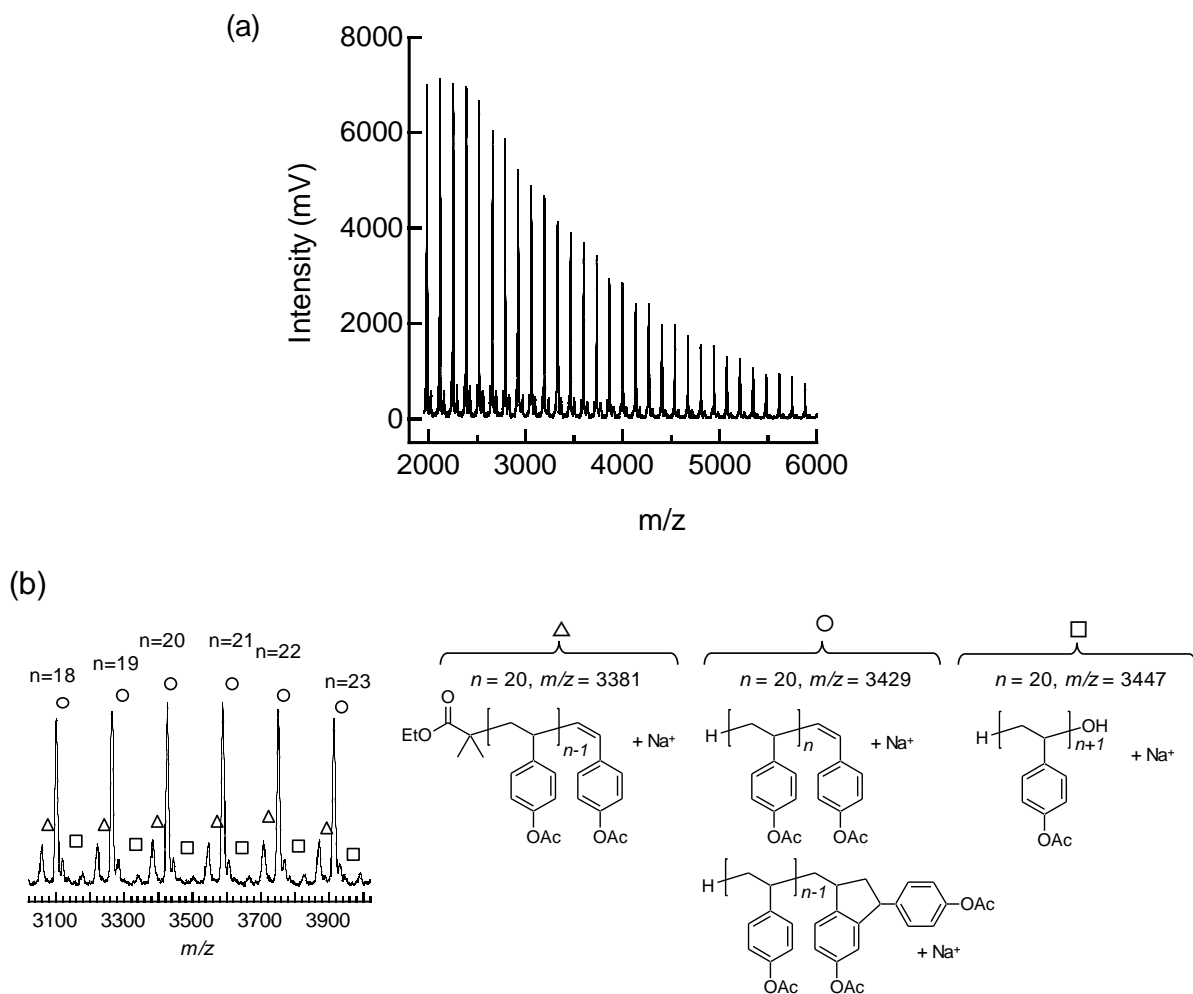


Figure 11. MALDI-TOF-MS spectrum of poly(4MS) synthesized by polymerization in the presence of CuBr/bpy catalyst in pentafluorophenol at 50 °C for 24 h. Sodium trifluoroacetate was used as an ion source. Triangle, circle, and square symbols are sequential peaks corresponding to the chemical structure shown above, respectively.

## 4.11 結論

本章では、制御ラジカル重合におけるスチレン誘導体の置換基効果におよびフルオロアルコールの添加効果について検討した。

4AS、4NS、4CS、4AMS、St、および4MSの間のハメット関係に関する ATRP における重合挙動を検討した。アセチル基は 80 °C で AcCN 中、CuBr/PMDETA を用いた ATRP により 4AS の非常に遅い速度で重合が進行した。そのため次に、4AS のラジカル重合の反応性を促進するために、HFIP を CuBr 触媒ラジカル重合系に添加した。その結果、短い反応時間で反応が進行し収率が増加した。しかしながら、得られた poly(4AS) の NMR および MALDI-TOF-MS スペクトル、低い数平均分子量から、HBr の脱離による連鎖移動反応が生じていることが示唆された。EB または HFIP または CuBr なしで 4AS の重合が起こらなかったため、それぞれは重合プロセスにおいて個々の役割を果たす可能性が考えられる。開始反応では、HFIP と 4AS との分子相互作用がモノマー反応性を促進して、EB および CuBr / bpy 触媒系でラジカル重合を開始することが考えられた。しかし、鎖末端基からの HBr の脱離が連続して起こり、不飽和結合を生じた。HBr はモノマーと反応して HBr 付加体を形成し、潜在的に再び 4AS の ATRP を開始してポリマー収率を増加させた。一方、4MS は重合 ATRP ではなく、電子供与性メトキシ基が伝播するカチオンを安定化させるため、HFIP および TFA を用いたカチオン機構によって直ちに重合した。

## 参考文献

- 1 B. Gao, X. Chen, B. Iván, J. Kops, W. Batsverg, *Macromol Rapid Commun.* **1997**, *18*, 1095.
- 2 B. Gao, X. Chen, B. Iván, J. Kops, W. Batsverg, *Polym Bull.* **1997**, *39*, 559.
- 3 J. Qiu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5643.
- 4 K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4054.
- 5 K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674.
- 6 J. Qiu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5643.
- 7 M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, *Die. Makromol. Chem.* **1965**, *86*, 217.
- 8 M. L. Coote, T. P. Davis, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4290.
- 9 T. Ishizone, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6964.
- 10 D. H. McDaniel, H. C. Brown, *J. Org Chem* **1958**, *23*, 420.
- 11 C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
- 12 K. Matyjaszewski, K. Davis, T. E. Patten, M. Wei, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15321.

## 第5章

## 総括

本研究では、基板表面に高分子鎖を高密度にグラフトしたポリマーブラシに水素結合性官能基を導入し、接着と剥離を繰り返す新たな可逆的接着法を開発した。具体的には、水素結合性ポリマーブラシを平滑基板表面に調製し、両者を貼り合わせると容易に接着するだけでなく、極性溶媒を作用させることで剥離するため、分子鎖間の水素結合を利用した接着制御を達成した。また、接着界面の分子鎖混合状態を中性子反射率法により解析し、ポリマーブラシの分子量分布が接着界面構造に重要な役割を果たすことを明らかにした。

第1章「序論」では、接着機構の分類と化学的相互作用に基づく可逆的接着の過去の研究例を紹介し、水素結合による繰り返し接着の可能性について説明した。また、材料表面にポリマーを高密度にグラフトするポリマーブラシの調製法と、それによる表面改質の効果について解説した。そして、このポリマーブラシに水素結合性官能基を導入することで期待される繰り返し接着特性やその技術的課題についてまとめ、本研究の位置付けと意義を述べた。

第2章では、プロトン受容性と供与性の官能基を有するポリマーブラシを表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)によりシリコン基板表面に調製し、両者を貼り合わせたときに生じるポリマー鎖間水素結合による接着を試みた。まず、重合開始点となる臭化アルキル単分子膜をシリコン基板表面に固定化し、4-アセトキシスチレン(4AS)の SI-ATRP を銅触媒存在下アニソール溶媒中で行うことで、数平均分子量( $M_n$ )  $80000 \text{ g mol}^{-1}$ 、膜厚  $63 \text{ nm}$  の poly(4AS)ブラシが得られた。これをアルカリ加水分解することによりポリ(4-ヒドロキシスチレン) (poly(4HS))ブラシへと変換した。同様に、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA)、2-ビニルピリジン(2VP)、4-ビニルピリジン(4VP)の SI-ATRP を行うことでそれぞれのポリマーブラシ薄膜が固定化されたシリコン基板を得た。ここで、ヒドロキシ基はプロトン供与性、ピリジンはプロトン受容性官能基であるため、poly(4HS)と poly(HEMA)ブラシはプロトン供与性ブラシ、poly(2VP)と poly(4VP)ブラシはプロトン受容性ブラシに対応する。プロトン供与性ブラシおよびプロトン受容性ブラシが固定化された平滑基板端  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  の領域をメタノール  $5 \text{ }\mu\text{L}$  とともに挟み込みむように貼り合わせ、大気中 3 時間



で十分に乾燥させたところ接着し、300 ~ 800 kPa の引張りせん断接着強度を示した。これは 1 cm<sup>2</sup> の接着面積で 3 ~ 8 kg の重量をつり下げる強度に対応する。特に、poly(4HS)と poly(4VP)ブラシの組み合わせが最も高い接着強度を示した。poly(4HS)や poly(HEMA)ブラシはメタノール中で膨潤し、大気乾燥状態に比べ膜厚が 2 倍近くに達していることが原子間力顕微鏡により確認された。このことから、ポリマーブラシが十分に膨潤するとともに対向するブラシ同士が界面にて混合し、多点で水素結合が形成され接着強度が増大したと考えられる。従って、水素結合官能基の相互作用の強さだけでなく、ポリマーブラシの膨潤挙動や分子鎖の絡み合いが接着機構に大きく関わっていることが明らかとなった。さらに、一度貼り合わせたポリマーブラシ固定化基板をメタノールに浸漬したところ、数分から数時間で基板が剥離した。これは、メタノールが接着界面に浸透することで、ポリマーブラシ間の水素結合がメタノールとの結合に交換されたためである。高分子鎖同士が水素結合を形成するよりも、高分子鎖が低分子と水素結合を形成することでエントロピーが増大し、接着強度が低下したと考えられる。剥離後もポリマーブラシは基板表面に残存しているため、剥離した基板を再度張り合わせ、引っ張りせん断接着強度を測定した。1 回目の接着に比べ 2 回目、3 回目の接着強度が低い値を示したが、繰り返し複数回の接着が可能であることを実証した。

第3章では、接着界面の分子鎖構造解析を試みた。第2章において、水素結合だけでは無く接着界面におけるポリマーブラシ鎖同士の絡み合いが接着強度の増大に貢献していることが示唆された。本研究で調製したポリマーブラシはいずれもグラフト密度が極めて高く、自己無頓着場(SCF)理論から導かれる排除体積効果を考慮すれば対向するブラシ鎖が相互の膨潤層に侵入することは不可能である。しかし、実際のポリマーは分子鎖長の異なる高分子の集合体であり分子量分布が存在するため、ブラシの自由鎖末端界面において双方が侵入する空間が生じることは十分に考えられる。これを実証するために2枚の基板に挟まれたブラシ鎖接着界面を物質透過性に優れた中性子線を用いて分析を試みた。ここでは水素結合の影響を除外し、分子量分布が接着界面構造に与える影響のみを検討するため、置換基を有しないポリスチレン(PS)ブラシを SI-ATRP により調製した。まず、PS に対して良溶媒であるトルエンを挟み込むように2枚の PS ブラシ基板を貼り合わせ、減圧下 130 °C で3時間加熱すると両者は接着することを確認した。ただし、 $M_w/M_n = 1.2$  未満の極めて狭

い分子量分布を有する PS ブラシ基板は接着せず、 $M_w/M_n = 1.3$  程度の広い分子量分布を持つ PS ブラシ基板同士が 1 MPa 程度の強い引張りせん断接着強度を示したことから、この接着機構に分子量分布が大きく寄与していることが明らかとなった。つまり、分子量分布の広い PS ブラシがトルエン中で膨潤した状態で接触しガラス転移温度以上の温度で加熱されると、対向するブラシ鎖同士が相互に拡散した界面が形成され、接着強度が増大したと考えられる。さらに、分子量分布の広い軽水素ポリスチレン(hPS)および重水素化ポリスチレン(dPS)ブラシ基板を同様の方法で接着し、その接着界面を中性子反射率測定により分析したところ、対向する hPS と dPS 分子鎖が相互に約 20 nm の深さにわたって拡散し、双方のブラシ鎖が混合している様子が認められた。両者ともにグラフト密度は高く、SCF 理論上は分子鎖が相互侵入できない条件であったにも関わらず、広い分子量分布を有するポリマーブラシは自由鎖末端界面において双方が侵入し、分子鎖混合による強固な接着界面を形成することが証明された。一方、分子量分布は  $M_w/M_n = 1.5$  以上になると接着強度は再び低下する傾向が認められ、接着に最適な分子量分布は  $M_w/M_n = 1.25 \sim 1.35$  であることも見出された。従って、水素結合性ポリマーブラシの接着においても適切な分子量分布を有するポリマーを用いることでさらなる接着強度の向上が期待される。しかし、第2章で用いた poly(4AS)ブラシの分子量分布は  $M_w/M_n > 1.5$  と非常に広く、分子量分布の狭いポリマーを合成する必要がある。そのために 4AS の重合制御を試みることにした。

第4章では、4AS の重合の問題点を探るために類似の分子構造を持つ *p*-置換スチレンの ATRP における動力学的解析を行った。臭化アルキルを開始剤とし、CuBr/ PMDETA 触媒存在下アセトニトリル中 80 °C、モノマー濃度 2.1 M にて *p*-ニトロスチレン(4NS)、*p*-シアノスチレン(4CS)、スチレン(St)、*p*-アセトキシメチルスチレン(4AMS)、4AS の ATRP を行くと、見かけの重合速度定数  $k_p^{app}$  はそれぞれ  $2.2 \times 10^{-3}$ 、 $6.7 \times 10^{-3}$ 、 $0.90 \times 10^{-3}$ 、 $0.61 \times 10^{-3}$ 、 $0.06 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$  であり、電子吸引性基(EWG)が置換されたモノマーほど重合速度が速く、分子量分布も比較的狭いポリマーが生成する傾向が認められ、4AS の重合だけが異常なほど遅く分子量分布の広いポリマーが生成していることが分かった。さらに、 $k_p^{app}$  と Hammett 置換定数  $\sigma_p$  との相関をとると 4CS ( $\sigma_p \text{ CN} = 0.66$ )や AMS ( $\sigma_p \text{ CH}_2\text{OAc} = 0.05$ )、St ( $\sigma_p \text{ H} = 0$ )などは直線的な比例関係にあるのに対し、4AS ( $\sigma_p \text{ OAc} = 0.31$ )は特異的に離れた位置にあることも明らかとなった。一般的にアセトキシ(OAc)基は正の  $\sigma_p$  値を有することから

EWG として分類されているが、ATRP の生長反応においては電子供与性基(EDG)として作用しているように思われる。そこで、アセトキシ基と相互作用する極性溶媒や Lewis 酸を共存させることで EDG としての効果を低減させ、4AS の重合速度を加速する工夫を検討した。古くから重合制御への添加効果が認められているフルオロアルコールやフェノール類存在下で 4AS の重合を試みたところ、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)を共存させたときのみ生成ポリマーの収率が向上することが確認された。しかしながら、得られた poly(4AS)は設計値よりも低い分子量を有し、開始末端がプロトンで停止末端に不飽和結合を持つ構造であることが NMR および MALDI-TOF-MS スペクトルから明らかとなった。これは重合反応中に生長鎖末端で HBr の脱離が生じて不飽和 C=C 結合が形成するとともに、HBr が開始点となって 4AS の ATRP が進行したためであると考えられる。開始反応では、HFIP と 4AS との分子相互作用がモノマー反応性を促進して、EB および CuBr / bpy 触媒系でラジカル重合を開始することが考えられた。しかし、鎖末端基からの HBr の脱離が連続して起こり、不飽和結合を生じた。HBr はモノマーと反応して HBr 付加体を形成し、潜在的に再び 4AS の ATRP を開始してポリマー収率を増加させた。一方、典型的な EDG のメトキシ基を置換した *p*-メトキシスチレン(4MS)は ATRP が全く進行せず、HFIP をはじめとする各種フルオロアルコールを重合系に添加すると直ちにカチオン重合が進行した。以上のことから、本研究では ATRP による 4AS の重合制御には至らなかったが、*p*-置換スチレンの中で 4AS の重合挙動が極めて特異であることを示す基礎的知見を蓄積することができた。

第 5 章では、本研究を総括した。