

氏 名	よし おか はや と 義 岡 勇 人
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博甲 第154号
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項
学位授与年月日	平成31年3月31日
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 (法政大学)

論文要旨

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。本論文は以下のように5章から構成されている。

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 g mol^{-1} 、膜厚 63 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 $5 \mu\text{L}$ 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、 $300 \sim 800 \text{ kPa}$ の引張りせん断接着強度を示した。これは 1 cm^2 の接着面積で $3 \sim 8 \text{ kg}$ 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℃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1MPa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 $M_w/M_n=1.25\sim1.35$ 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 (AS) 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。

そこで第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℃, 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を行うと, 見かけの重合速度定数 k_p^{app} はそれぞれ 2.2×10^{-3} , 6.7×10^{-3} , 0.90×10^{-3} , 0.61×10^{-3} , $0.06\times10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ 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 σ_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 σ_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 β -脱離が生じて不飽和C=C結合が形成するとともにプロトンが生成し, これが開始点となって4ASのカチオン重合する連鎖移動反応が進行したと考えられる。ただし, ATRPの開始剤である臭化アルキルや銅触媒が存在しないとポリマーが得られないことから, HFIP自体が4ASのカチオン重合を開始しているとは考えにくい。HFIPが4ASと相互作用することでモノマーの反応性が向上し, 銅触媒系でラジカル重合が開始されたと考えられる。その後, 連鎖移動反応が生じてプロトンが発

生し、カチオン重合が併発したと思われる。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、水素結合性ポリマーブラシによる可逆的接着法に関する課題と今後の展望について述べた。

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
2.6 表面開始剤の表面固定化	23
2.7 水素結合性ポリマーブラシの調製	23
2.8 水素結合性ポリマーブラシを用いた接着特性解析	30
2.9 結論	35
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	53
3.1 はじめに	53
3.2 試薬	56
3.3 測定機器	56
3.4 ポリマーブラシ基板の熱接着試験	57
3.5 PMMA ブラシ固定化Si基板同士の熱接着試験	60
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	63
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	69
4.1 はじめに	69
4.2 試薬	72
4.3 測定機器	74
4.4 4-ホルミルスチレン(4FS)の合成	75
4.5 4-シアノスチレン(4CS)の合成	76
4.6 4-メトキシスチレン(4MS)の合成	77
4.7 4-(ジエトキシメチル)スチレン(4DMS)の合成	78
4.8 4-(アセトキシメチル)スチレン(4AMS)の合成	79
4.9 ATRPによるスチレン誘導体の重合検討	80
4.10 スチレン誘導体のATRPにおける溶媒効果の検討	83
4.11 結論	87
第5章 総括	101

論文審査要旨

本学位論文での研究対象は、高分子設計による新接着法の開発と接着界面構造分析である。

この研究では、基板表面に高分子鎖を高密度にク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、接着と乖離を繰り返す新たな可逆的接着法を開発している。さらに、その接着界面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や接着強度に重要な役割を果たすことを明らかにしている。

論文は全5章で構成されている。第1章「序論」では、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や接着研究分野におけるポリマーブラシの位置付けと研究意義を述べている。

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、両者を接着する手法を検討している。4-アセトキシスチレン(4AS)のSI-ATRPを行うことでpoly(4AS)ブラシを合成し、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4-ビニルピリジン(4VP)のSI-ATRPにより膜厚100 nm程度のpoly(4VP)ブラシを得ている。プロトン供与性のpoly(4HS)ブラシとプロトン受容性のpoly(4VP)ブラシそれぞれが固定化された基板端1 cm²の領域をメタノール5 μ Lとともに挟み込むように貼り合わせ、大気中3時間乾燥させたところ両基板は接着し、800 kPaの引張りせん断接着強度を示した。これは1 cm²の接着面積で約8 kgの重量をつり下げる強度に対応する。さらに、接着した基板はメタノールに浸漬すると剥離し再度張り合わせると接着したことから、繰り返し接着が可能であることも実証した。ここで重要な点は、溶媒によりポリマーブラシが膨潤したことで対向するブラシ同士が界面にて混合しやすくなり、接着強度が増大したことである。これは、水素結合の強さだけでなくポリマーブラシ鎖の絡み合いも接着機構に関わっていることを示唆している。

そこで第3章では接着界面の構造解析を試みている。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高く、自己無頓着場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に侵入することは不可能である。しかし、実際のポリマーには分子量分布が存在するためブラシの自由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、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)ブラシ基板を密着させ、その接着界面を中性子反射率測定により分析している。その結果、対向するhPSとdPS分子鎖が約20 nmの深さにわたって混合していることが明らかとなり、高グラフト密度にも関わらず両ブラシ鎖が相互に貫入した界面を形成することが初めて証明された。一方、接着強度はポリマーの分子量分布が $M_w/M_n=1.25\sim1.35$ のときに最大になることも見出している。第2章で用いたpoly(AS)ブラシの分子量分布は $M_w/M_n>2$ と非常に広がったことから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。

そこで、第4章では4ASの重合制御を目指した反応条件の工夫を試みている。4ASの重合速度は電子吸引性基を有する4-シアノスチレン(4CS)や4-アセトキシメチルスチレン(4AMS)と比較して非常に遅く、広い分子量分布を与える要因になっている。また、4CSやAMS、スチレンの重合速度定数はハメット置換基定数と比例関係にあるのに対し、4ASは特異的に離れた位置にあることも明らかとなった。そこで、重合系にフルオロアルコールを添加し4ASの反応性や重合速度の向上を図ったが、連鎖銅重合が併発してしまうことが明らかになった。従って、4ASの重合制御には至らなかったのであるが、この特異的に低い4ASの重合性は過去の研究において見過ごされてきた性質であり、ここで得られた動力学解析結果は精密重合の研究分野において貴重な基礎的知見を与えるものである。

最後に第5章では本研究を総括し、水素結合性ポリマーブラシによる可逆的接着法に関する課題と今後の展望について述べている。

これらの知見は精密重合の技術と中性子線を用いた界面構造解析を駆使することで初めて明らかにされたことであり、新しい接着技術の進展に大きく寄与する成果である。以上のことから、本論文は博士(工学)の学位請求論文として充分価値があり、合格と判断できる。