

氏名	かわせのぼる 川瀬昇
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	論理博第1400号
学位授与の日付	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	有機エピタキシャル薄膜固相重合過程の高分解能電子顕微鏡法による研究

論文調査委員 (主査) 教授 磯田正二 教授 西嶋光昭 教授 中原 勝

論文内容の要旨

分子性固体を利用した反応の一つである固相重合反応は、拡散律速による反応物の微視的な物質移動といった基礎化学的な観点から重要な現象である。しかし、重合の際の微視的な応力緩和や表面効果、反応途中段階の微視的な構造や状態、重合方法と重合物との微視的な構造の相関などは明らかにされてはいなかった。このような現状認識に基づき、透過型電子顕微鏡法の高空間分解能を生かし、かつ動的解析が可能な固相重合過程解析手法を構築し、固相重合の微視的な機構を解明することを目的として本研究は行われた。

モノマーのエピタキシャル薄膜を作成し、さまざまな重合条件で重合し、重合条件と生成物の構造および反応過程の関係を高分解能電顕法により解析した。典型的な固相重合を起こした機能性において特色のある poly(phthalocyanine siloxane) と poly[1,6-di(N-carbazolyl)-2,4-hexadiyn] を研究対象として選定した。これらのモノマーエピタキシャル薄膜を真空蒸着法で作製し、モノマー薄膜を加熱もしくは電子線照射により重合した。これらのモノマーは加熱や電子線照射で重合するために、フラッシング真空蒸着法を開発し、低温電子顕微鏡による観察を行った。モノマーから高分子薄膜への結晶構造変化を時系列的に解析した結果を総合し、重合過程を検討した。

Poly(phthalocyanine siloxane) のモノマーである silicon phthalocyanine dihydroxide 結晶の構造解析はこれまでになされていなかったため、エピタキシャル薄膜について結晶構造解析を行った。電子線回折と粉末 X 線回折、および高分解能電顕像とコンピューターシミュレーション像との比較から、三斜晶 ($a=0.727$ nm, $b=1.307$ nm, $c=0.688$ nm, $\alpha=102.5^\circ$, $\beta=104.2^\circ$, $\gamma=97.4^\circ$) を提案した。このモノマー薄膜は 593 K での加熱により、高分子鎖軸をモノマー c 軸に一致させ高分子結晶となった。重合反応が結晶端から開始していることが高分解能電顕像において確認され、これは表面が自由な反応体積を容易に確保できるためと考えられた。さらに、高分子結晶領域はドメインとして成長していることが明らかとなった。トポケミカルな重合ではなく分子の大きな移動を伴う重合反応であると結論された。また、693 K 加熱の場合は、高分子鎖軸をモノマー a 軸にほぼ一致させた高分子結晶が生成したものの、重合反応は結晶端部から開始しモノマー結晶領域と区別できる高分子結晶領域として成長した。

一般にジアセチレン系分子は特有なモノマー分子の回転とそれに引き続く隣接分子との 1,4-付加により固相重合する。本研究では 1,6-di(N-carbazolyl)-2,4-hexadiyne モノマーエピタキシャル薄膜を用い重合を行った。モノマー結晶は、加熱により、モノマー結晶に対する方位関係を保持して面間隔のみをわずかに変化させトポケミカルに重合した。この場合にも重合はモノマー結晶端部から開始し、その重合開始点近傍ではモノマーと高分子の混在した微小ドメイン混晶領域が生成することが見いだされた。試料を低温に保持することで電子線による重合を停止させ、このような重合中間状態を電子顕微鏡法で観察することに成功した。重合進行に伴い、中間状態を高分子相へと変化させながら結晶の中央部に拡がり、相互に合体し高分子鎖軸に沿って大きなドメインとなった。また、重合による内部応力を緩和させるため、結晶の表面部分ではしばしばその配向を大きく変化させた領域や、結晶格子を湾曲させた領域も確認された。また、電子線を照射することにより、加熱重合と同様にモノマー結晶の基本方位と結晶の外形を保持した高分子結晶となった。但し、高分子結晶は数 10 nm

サイズで、わずかに配向の異なる高分子微結晶からなっていた。電子線によりモノマー結晶全体に均一に重合開始化学種が形成され、反応の自由体積が少ない結晶内部からも重合が開始していた。重合による内部応力は、微結晶の配向を互いに少し変化することで緩和されたと考えられる。

以上の結果から、モノマーエピタキシャル薄膜から固相重合により作成された高分子薄膜は、重合条件によって、粒状性・結晶性・配向性が変化することを明らかにした。これらの固相重合の微視的な過程を直接解析し、その重合機構を提案した。

論文審査の結果の要旨

申請者は、これまでほとんど研究されていなかった有機固相重合反応の微視的な構造変化過程を電子顕微鏡法により解析した。一般的に固相反応は分子の移動・回転拡散によるため、微視的な物質移動の解析は極めて重要である。そこで、透過型電子顕微鏡法の高い空間分解能を生かし、かつ動的解析が可能な固相重合過程解析手法として極低温電子顕微鏡法を用い、固相重合機構を解明するために本研究は行われた。対象とした高分子は poly(phthalocyanine siloxane) と poly[1,6-di(N-carbazolyl)-2,4-hexadiyne] で、これらのモノマーエピタキシャル薄膜を作製し、加熱もしくは電子線照射による重合過程を精査した。モノマーは加熱により容易に重合することから、新規なフラッシング真空蒸着法を開発しモノマー薄膜を作成した。また、電子顕微鏡観察時の電子線照射による重合を停止するため、モノマーや反応中間体試料を適切な極低温に保つ方法により、構造観察を行うことに成功した。これら独自の方法により、モノマーから高分子薄膜への構造変化を時系列的に解析することが可能となった。その結果、以下に示す重合過程の基本的な機構を明らかにした。

Poly(phthalocyanine siloxane) のモノマーである silicon phthalocyanine dihydroxide の結晶構造は必須の事項であったので、その構造解析を行った。電子線回折と粉末 X 線回折より単位胞を決定し、a 軸投影と [001] 軸投影の高分解能像とコンピューターシミュレーション像との比較から、結晶構造を決定した。高分解能像を基本とした有機結晶構造の解析方法で、今後の発展が期待できる。モノマー結晶は 593 K での加熱重合により高分子鎖軸をモノマーの c 軸に一致させ、また 693 K の場合には高分子鎖軸をモノマーの a 軸にほぼ一致させた高分子結晶が生成した。これら重合温度の違いにより、同一のモノマー結晶から二つの異なる配向を持つ高分子が得られることが明らかになった。これはフタロシアニン分子の移動の容易さで制御されるものと判断された。また重要な点は、重合反応が結晶端から開始していることを高分解能電子顕微鏡法により直接明らかにしたことで、自由な反応体積を利用できる表面から優先的に進行する結果であることを明確に示した。さらに、モノマー結晶中の重合化進行先端部ではモノマー結晶領域と高分子結晶領域が明瞭に区分でき、大きな分子移動を伴う重合反応であり十分な熱的な励起が不可欠で、高分子結晶領域はドメインとして成長していることを明確にした。

一方、ジアセチレンモノマー分子 1,6-di(N-carbazolyl)-2,4-hexadiyne では、結晶内で拡散のほとんど無い格子制御過程によるトポケミカルな固相重合が起こる。このモノマーエピタキシャル薄膜を用い、加熱と電子線照射による重合方法の違いによる形態変化を調べた。加熱により、結晶外形とモノマー結晶に対する基本方位を保持して、面間隔のみをわずかに変化させ重合した。ここでも重合はモノマー結晶端部から開始することが高分解能観察から明らかとなり、しかも重合開始点近くではモノマーと高分子の中間状態の格子間隔をもつ微小ドメイン混晶領域が生成していることも示された。このような重合中間状態を電子顕微鏡法で観察することはこれまでは不可能であったが、本研究では試料を低温に保持することで電子線による重合をほぼ停止することができ、中間状態を電子顕微鏡で観察することに成功した。重合の進行に伴い、重合領域は中間状態を高分子相へと変化させながら結晶の中央部に拡がり、順次完全に重合しながら相互に合体し、高分子鎖軸に沿って大きな結晶となる機構を提案した。また重合により発生した内部応力を緩和するため、結晶の表面部分ではしばしばその配向を大きく変化させた領域や格子が湾曲している領域も確認され、応力緩和の重要性が示唆された。このような表面部以外では、トポケミカルな反応により高分子単結晶が形成された。また、電子線照射による重合でも、モノマー結晶の基本方位および結晶の外形を保持したまま、高分子結晶となった。但し、この場合は結晶内には数 10 nm サイズのわずかに配向の異なる多数の高分子微結晶が生成した。電子線が結晶全体に均一に重合活性種を生成し、反応の自由体積が少ない結晶内部からも重合が開始していた。従って、重合によって発生した内部応力は微結晶の配向を互いに少し変えることで緩和する過程があると結論した。

以上のように、モノマー薄膜作成、電子顕微鏡観察法に独自の改良を行うことで、微視的な固相重合過程を電子顕微鏡により解析することが可能となった。今後の関連する分野への応用可能な方法としてその意義は大きい。また、重合温度・重合方法による重合過程の相違を明確にし、配向性高分子薄膜が作製できること、反応に必要な反応自由体積が利用できる結晶表面で固相重合反応が優先的に開始されること、モノマーと高分子の両者が混在する領域が連続的に存在すること、固相重合においても必ずしも最小移動の法則に従わないものがあることを示した。微視的な固相重合過程を明らかにしたこれらの成果から、本論文が博士（理学）の学位論文として価値あるものと判定された。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心に、これらに関連した分野について試問した結果、合格と認められた。