

高圧原子移動ラジカル重合法による厚膜濃厚ポリマーブラシの合成

辻井 敬亘・許 書堯・大野 工司・福田 猛

Yoshinobu Tsujii, Shu Yao Hsu, Kohji Ohno, Takeshi Fukuda

京都大学 化学研究所

1. 緒言

固体表面に密にグラフトされたポリマー鎖は、分子鎖間の立体障害を避けるべく表面から垂直方向に延伸された分子集合系「ポリマーブラシ」を形成し、材料表面のぬれ性、接・粘着、吸・脱着や摩擦・磨耗・潤滑などの特性を制御しうる。グラフト鎖の表面占有率（モノマー断面積あたりの規格化グラフト密度）が数%程度の比較的低密度のポリマーブラシ（準希薄ポリマーブラシ）は従来から詳しく研究されているのに対して、表面占有率 10 %を超える密度領域は最近までほとんど未開拓の領域であった。当研究室では、リビングラジカル重合（LRP）の利用により、従来達成し得えなかった高いグラフト密度を有する“濃厚”ポリマーブラシの合成に成功するとともに¹⁾、高伸張・高配向構造をとる、この新しい自発配向組織が、従来の改質表面・界面とは大きく異なる、魅力ある特性—特に、高弾性、超低摩擦性、明確なサイズ排除特性—を発現することを実証した²⁾。さらに、これらの特性が、濃厚ブラシ層の大きな浸透圧と高度に延伸された分子鎖形態、すなわち、エントロピー駆動により発現する、膨潤濃厚ブラシに共通の特性（濃厚ブラシ効果）であると考察するに至り、様々な応用を検討している。しかしながら、濃厚ブラシの膜厚は、常法ではせいぜい 100nm オーダーであり、例えば、硬質微粒子混入によるアブレイブ磨耗が起こりうる場合などではナノ薄膜ゆえの機能制限が存在する。本研究ではこれを克服すべく、高圧条件下での LRP により、グラフトポリマー鎖の超高分子量化、すなわち、グラフト層の厚膜化を検討した。

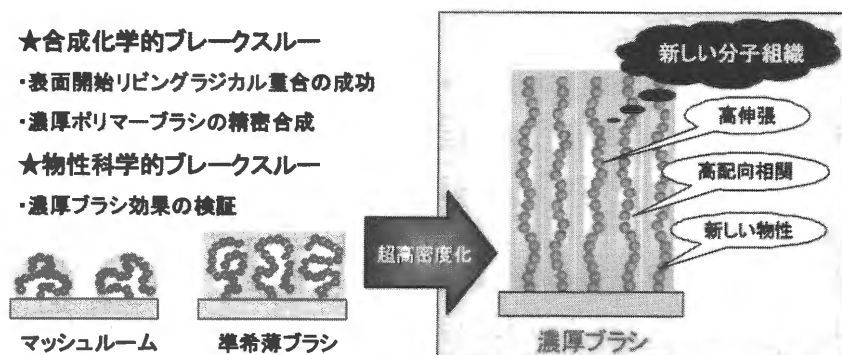


Fig.1 Development of concentrated polymer brushes.

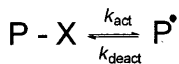
2. 高圧リビングラジカル重合

LRP法の各素反応をFig.2に示す。LRP法においても、成長ラジカル同士の不可逆停止反応が不可避免的に起こるため、制御可能な最大分子量に限界がある。この分子量限界を向上させるために、高圧条件下でのLRPが有効であった。通常、高圧力下でのラジカル重合では、停止反応が抑制（停止反応速度定数 k_t の減少）、成長反応が促進される（成長反応速度定数 k_p の増大）。これらの効果はLRPを高圧力下で行った場合においても得られ、狭い分子量分布を維持した高分子量ポリマーの合成が期待される。高圧力下でのLRPとしては、はじめに、可逆的付加裂型連鎖移動(RAFT)重合が検討された^{3,4)}。

当研究室では、高圧重合における原子移動ラジカル重合(ATRP)の優位性、すなわち、ラジカル開始剤を必要としないこと、活性化反応において分子数が増えないこと、また低分子触媒によって進行するために高圧力下での粘度上昇の影響が比較的小さいことなどに着目し、開

始剤に ethyl 2-bromoisobutyrate(EBIB)、触媒に Cu/ligand 錯体（以下、断らない限り、ligand(L)は dinonyl bipyridine(dNbipy)) を用い、加圧下で methyl methacrylate(MMA)の ATRP を試みた^{5,6)}。圧力の増加に伴い、重合速度の増大と分子量分布指数 M_w/M_n の減少を確認するとともに、重合制御性の向上に2価銅（可逆的不活性化剤）の添加が有効であることを見いだした。ATRP ではしばしば、仕込み時に2価銅を添加せずとも、重合の初期に成長種の一部が停止反応を起こすことでこれを蓄積し、重合の制御を実現するが、高分子量をターゲットとする重合条件では、開始剤濃度が極端に低く重合の制御に十分な2価銅が蓄積されないためである。条件を最適化した重合系の実験結果（GPC 測定結果）を Fig.3 に示す。狭い分子量分布を保ちつつ、数平均分子量 M_n は重合率に比例して増大し（理論分子量にほぼ一致）、例えば、 $M_n = 6.5 \times 10^6$ 、 $M_w/M_n = 1.38$ の PMMA の合成を達成した。

Reversible Activation/Deactivation



Propagation



Termination



Chain Transfer

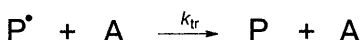


Fig. 2 Basic mechanism of LRP.

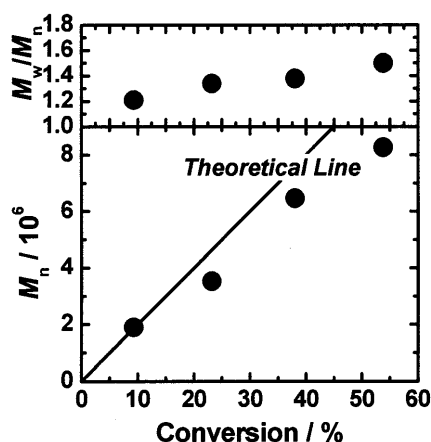


Fig. 3 Plots of M_n , and M_w/M_n , vs. conversion for the ATRP of MMA at 60°C and 500 MPa; $[EBIB]_0 = 0.047$ mM, $[Cu(I)Br/L_2]_0 = 8.4$ mM, $[Cu(II)Br_2/L_2]_0 = 0.085$ mM.

3. 表面グラフト重合への応用：厚膜 PMMA ブラシの合成

3.1 重合制御とグラフト密度

(2-bromoisobutyryloxy)hexyltriethoxysilane (BHE)との反応により開始基を表面固定したシリコン基板を用いて、MMA の高圧 ATRP を行った(Fig.4)。なお、重合制御にあたり、重合溶液にフリー開始剤として EBIB を添加した。仕込濃度： $[EBIB]_0 = 0.047\text{mM}$, $[Cu(I)Br]_0 = 8.26\text{mM}$, $[Cu(II)Br_2]_0 = 0.17\text{mM}$, 60°C , 500 MPa の条件にて重合を行った結果、グラフト層の乾燥膜厚 L_d は、フリーポリマー（分子量においてグラフトポリマーの指標）の M_n に比例して増大し、比較的狭い分子量分布を有するという実験結果と合わせて、重合制御を確認するとともに、約 $2\mu\text{m}$ に達する PMMA ブラシの合成に成功した (Fig.5a ■)。

しかし、この直線の傾きより見積もったグラフト密度 σ は 0.26 chains/nm^2 となり、常圧下で合成した濃厚 PMMA ブラシの値 ($\sigma \sim 0.6\text{ chains/nm}^2$) に較べて低い値であった。高圧下においては、成長反応速度が大きくなるため、1回の活性化サイクルで多

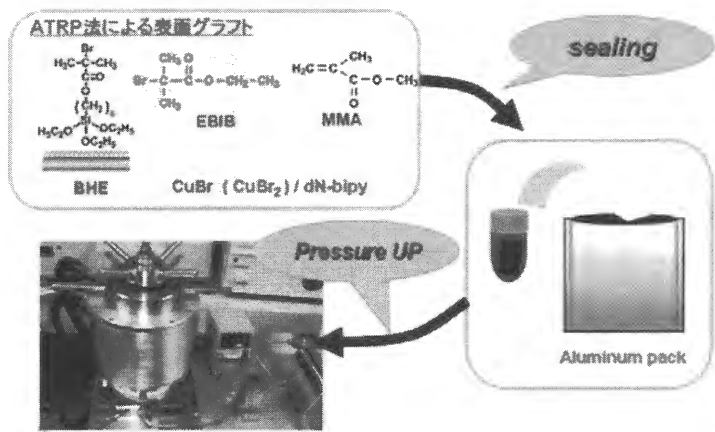


Fig. 4. Schematic illustration of surface-initiated ATRP under high-pressure condition.

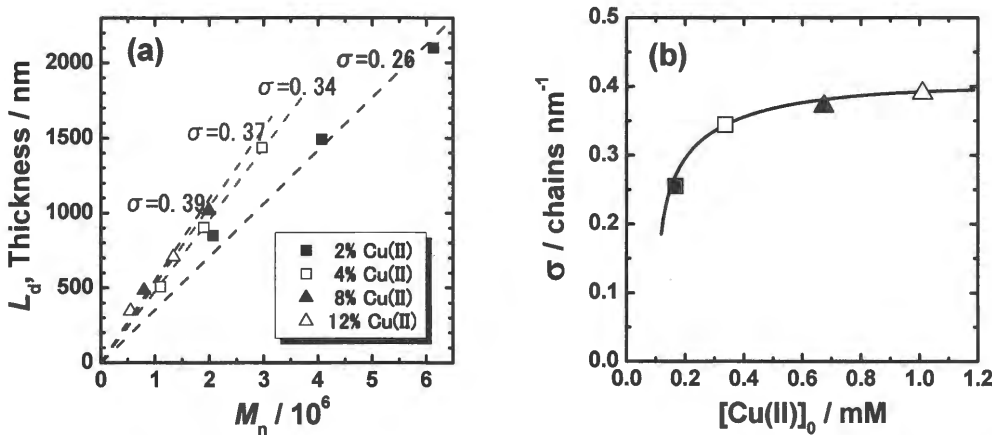


Fig.5 Plot of (a) film thickness vs M_n and (b) graft density vs $[Cu(II)]$ for the ATRP of MMA at 60°C and 500 MPa ; $[EBIB]_0 = 0.047\text{mM}$, $[MMA]_0 = 9.35\text{mM}$, $[Cu(I)Br]_0 + [Cu(II)Br_2]_0 = 8.42\text{mM}$, $[Cu(II)Br_2]_0 / ([Cu(I)Br]_0 + [Cu(II)Br_2]_0) = 0.02$ (■) ; 0.04 (□) ; 0.08 (▲) ; 0.12 (△).

数のモノマーが付加、すなわち、グラフトポリマーの成長度合いのばらつきが大きくなり、これがグラフト密度に影響したと考えられる。加えて、速すぎる成長速度のために、基板表面付近のモノマー濃度が急激に低下し、近傍開始点からの重合が起こりにくくなることも予測された。これらの問題を抑制すべく、系中に添加する Cu(II)Br_2 の濃度を増やして重合を行った。不活性化剤である Cu(II)Br_2 の添加により、活性化サイクルのラジカル寿命すなわち付加モノマー数が減少すると期待される。事実、Fig.5a に示すように、重合溶液中の Cu(II)Br_2 比率を増やすにつれて $([\text{Cu(II)Br}_2]_0 / ([\text{Cu(I)Br}]_0 + [\text{Cu(II)Br}_2]_0) = 0.04(\square), 0.08(\blacktriangle), 0.12(\triangle))$ 、乾燥膜厚の M_n 依存性（図中、直線の傾き）は大きくなり、 Cu(II)Br_2 の添加効果が確認された。Fig.5b に、これらの直線の傾きより見積もったグラフト密度と Cu(II)Br_2 濃度の関係を示す。グラフト密度は、約 0.4 chains/nm^2 を達成した。

また、シリカ微粒子表面へのグラフトにおいて、常圧にて重合を開始し、その後に圧力を上昇させることによって、 $M_n = 1.6 \times 10^6$ 、 $M_w/M_n = 1.26$ 、 $\sigma = 0.46 \text{ chains/nm}^2$ の PMMA ブラシを合成することに成功した。微粒子系では特に、重合初期段階での重合速度を抑制し、開始反応が十分に起こった段階で重合速度を上昇させることが、開始効率すなわちグラフト密度の向上に有効であると考えられる。

なお、このようにして得られた基板および微粒子表面のグラフト密度は、表面占有率に換算すると約 30% となり、濃厚ブラシ領域に達していることを確認した。

3.2 グラフトポリマーの特性解析（切り出しと分子量定量）

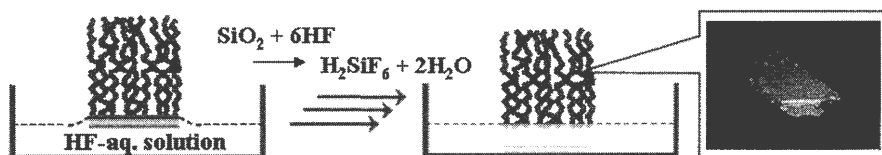


Fig.6 Polymer-brush film cut off from the silicon wafer by HF treatment.

Fig.6 に示すように、グラフト基板を HF 水溶液の水面に浮かせるという簡便な手法により、基板固定された膜の形状をほぼ保ったまま、グラフト膜の剥離に成功した。図中の写真は、剥離した厚さ 500nm の膜であり、干渉色を呈している。水面上に自立膜として剥離することにより、切り出されたグラフトポリマーをほぼ定量的に回収し、GPC 測定を行うことが可能となった。GPC 測定の結果を、フリーポリマーと

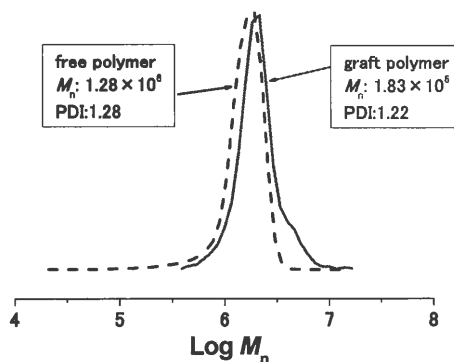


Fig.7 GPC traces of PMMA brush synthesized by high-pressure ATRP and its free polymer.

比較して、Fig.7 に示す。図より、グラフトポリマーはグラフト結合点にてほぼ完全に切り出されたこと、その分子量および分子量分布は対応するフリーポリマーの値に近いことが明らかとなった。従来、(常圧下で合成した) 濃厚ポリマーブラシでは、その膜厚が薄い(グラフト量が少ない) ため、平板基板から切り出して、その分子量を直接定量することは困難であり、しばしば、より大きい表面積を持つ微粒子系が用いられてきた。今回、厚膜化(グラフト量の増大) により、比較的小さな基板(1cm²程度) でグラフトポリマーの分子量定量が可能となった。膜厚(分子量) の異なる試料についても同様の実験を行い、グラフトポリマーとフリーポリマーの分子量比較を行った(Fig.8, 9)。シリカ微粒子にグラフトした場合と同様に⁷⁾、平板基板上に成長したグラフトポリマーでも、重合率によらず、フリーポリマーの M_n と M_w/M_n がよい指標となることが実証された。

4. 高圧 ATRP による PS ブラシの合成

次に、styrene (S) の高圧 ATRP を行い、厚膜 poly(styrene) (PS) ブラシの合成を試みた。MMA に較べて、S は熱重合を起こしやすく(特に高圧では)、高分子量体合成には重大な問題となると懸念される。事実、60℃、500 MPa では熱重合が進行した。この問題を解消すべく、重合温度とモノマー濃度(溶媒希釈による) を下げて重合を行った。ただし、重合速度の低下を補うべく、ligand として dNbipy よりも触媒の活性化速度定数を大きくする tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine(Me₆T

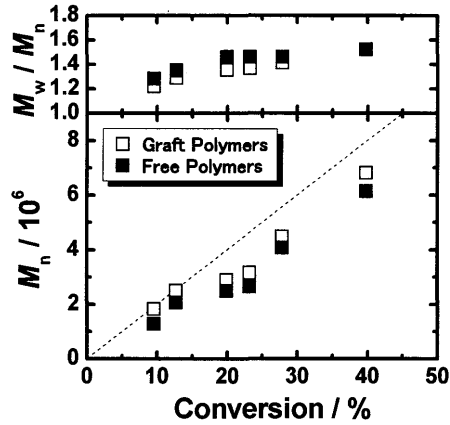


Fig.8 Plots of M_n , and M_w/M_n of graft and free polymers as a function of conversion for the high-pressure ATRP of MMA.

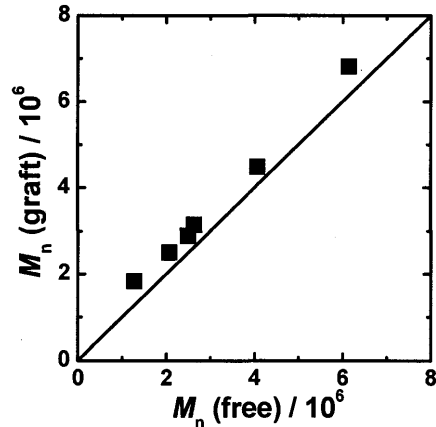


Fig.9 Plot of M_n of graft polymers vs that of free polymers for the high-pressure ATRP of MMA.

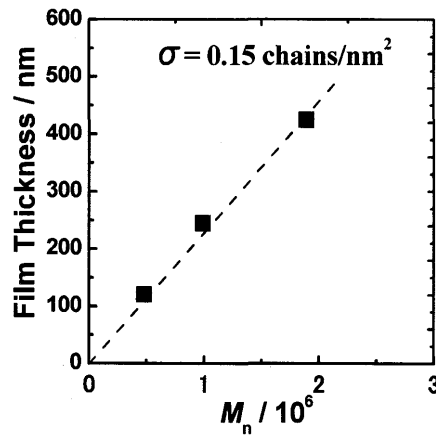


Fig.10 Plot of film thickness vs M_n for the high-pressure ATRP of styrene at room temperature and 500 MPa; [EBIB]₀ = 0.087mM, [S]₀ = 8.70mM, [Cu(I)Br]₀ = 2.19mM, [Cu(II)Br₂]₀ = 0.42mM.

REN)を用いることにした。 $[\text{EBIB}]_0 = 0.035\text{mM}$, $[\text{Cu(I)Br}]_0 = 0.88\text{mM}$, $[\text{Cu(II)Br}_2]_0 = 0.17\text{mM}$, 10wt%DMF & 50wt% anisole の条件下、室温、500 MPa にて重合を行った結果、時間の経過とともに狭い分子量分布を維持したまま分子量は増加し、 $M_n = 1.9 \times 10^6$ 、 $M_w/M_n = 1.30$ の PS の合成に成功した。重合制御という観点では一定の成果を達成できたが、Fig.10 に示すように、グラフト密度は 0.15 chains/nm^2 となり、目標の 0.4 chains/nm^2 より低い値であった。これについては、先の PMMA 系と同様に、触媒量の最適化により活性化頻度を調整し、改善する予定である。

5. 結言

高圧下における LRP 法により、超高分子量かつ狭い分子量分布の高分子合成が可能となり、本研究では、これを表面グラフト重合に適用し、ミクロンオーダーの膜厚を有するポリマーブラシの合成に成功した。グラフト密度の向上には、重合制御に加え、重合条件の最適化（活性化・不活性化頻度）が重要であることを見出した。グラフト（ポリマーブラシ）層の膜厚の増大により、濃厚ブラシの構造・物性における新規性を生かした用途の範囲拡大が期待される。

参考文献

- 1) Ejaz M, Yamamoto S, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T, *Macromolecules* **31**, 5934 (1998).
- 2) (a) Tsujii Y, Ohno K, Yamamoto S, Goto A, Fukuda T, *Adv. Polymer Sci.* **197**, 1 (2006);
(b) Fukuda T, Tsujii Y, Ohno K, *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis Materials Properties Applications*, ed Matyjaszewski K, Gnanou Y, Leibler L, Wiley-VCH, Chapter 11, 2007.
- 3) Arita T, Buback M, Jenssen O, Vana P, *Macromol. Rapid Commun.*; **25**, 1376 (2004).
- 4) Rzaev J, Penelle J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1691 (2004).
- 5) Arita T, Kayama Y, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T. *Polymer* **49**, 2426 (2008).
- 6) 重合系を異にするが、Matyjaszewski らも高圧力下における ATRP を報告している; Kwiatkowski P, Jurczak J, Pietrasik J, Jakubowski W, Mueller L, Matyjaszewski M, *Macromolecules*, **41**, 2426 (2008).
- 7) Ohno K, Morinaga T, Koh K, Tsujii Y, Fukuda T, *Macromolecules* **38**, 2137 (2005).