

博士論文審査報告書

論 文 題 目

Synthesis of Graft Radical Polymers on Inorganic Surfaces via
Controlled Polymerization for Charge -Transport and -Storage

精密重合により無機表面に合成した
グラフトラジカルポリマーとその電荷輸送・保持

申 請 者

Katsuyuki	TAKAHASHI
高橋	克行

応用化学専攻 高分子化学研究

2013 年 2 月

化学結合を介して異なる材料に接合したグラフト高分子は、有機高分子のほか無機固体など異質な支持体の表面にも合成され、グラフト鎖との接合界面の性質に立脚した特徴ある輸送特性や分子認識能を発現するため、電荷・イオンの伝導が関与する有機デバイスの高性能化に資する材料の一つとして研究されている。精密重合法である原子移動ラジカル重合（ATRP）、可逆的付加開裂連鎖移動重合（RAFT）およびリビング性の高い開環メタセシス重合（ROMP）を用いて合成されるグラフト高分子は、重合機構に基づく分子構造の制御が可能で、配向性や集合構造などグラフト鎖の超構造がイオン伝導性や電荷輸送・保持能に強く影響するなど、ソフトマテリアルとしての斬新な可能性が見出されている。このようなグラフト鎖ならではの特徴を最大限引き出すため、精密重合法の選択や順序、組み合わせを工夫して、接合構造やブロック組成を機能と関連させながら広く検証する必要性が指摘されている。

申請者はスルホン酸やニトロキシドラジカルを側鎖に有した脂肪族高分子をグラフト鎖として、成膜性高いエンブラや金属基板に密度高く導入し、高分子鎖本来の性質のみならずグラフト構造によってはじめて可能となる高いイオン伝導性や電荷輸送・保持能を実現しようと着想した。本論文は、グラフト構造と電気化学応答の相関を見極めるために、多様な精密重合法・導入法を組み合わせたグラフト高分子を設計・合成し、高密度にグラフトしたスルホン酸高分子やニトロキシドラジカル高分子の主鎖構造と、接合部位・基板を含めた物質全体としての輸送現象や認識・保持能の解析により、申請者の考えを実証した内容となっている。

本論文は 7 章から構成されており、以下に各章の要点と評価を述べる。

第 1 章では、エンブラである芳香族高分子や無機金属表面へスルホン酸高分子や安定有機ラジカルを化学的に導入・固定した一連のグラフト高分子について、その導入方法の種類とグラフト密度の相関や最新の応用展開を概説するとともに、グラフトすることで得られるメリットや従来知見について報告例を基に整理している。加えて酸化還元種を側鎖に置換した一連のレドックス高分子とその電極活物質としての応用展開について電荷輸送・貯蔵特性を要領よくまとめるとともに、本論文の位置づけと目的を的確に記述している。

第 2 章では、最もコンパクトな構造を有するポリビニルスルホン酸を、高い成膜性を持つポリエーテルエーテルケトンへ放射線誘起グラフト重合により一段階で高密度にグラフト固定した膜のプロトン伝導性を取りまとめている。ポリビニルスルホン酸の酸型モノマーであるビニルスルホン酸がポリエーテルエーテルケトンを副反応無く溶解することを初めて見出し、そのビニルスルホン酸溶液へガンマ線を照射することで、グラフト率を変えながら（130–350%、ポリビニルスルホン酸含有量 60–80%）成膜性の高い膜を合成する方法を確立している。酸型スルホン酸モノマーを一段階でエンブラへ

導入した例は、他にほとんど報告されておらず、簡便かつ高グラフト密度で合成できるこの手法は、プロトン伝導性高分子電解質膜のさらなる応用展開へ向けて波及効果があり評価できる成果と言える。

第 3 章では、ITO 基板上に ATRP の重合開始点となる 3 級アルキル臭素をリン酸基を介して導入した後、基板上で重合する Grafting from 法によってポリ (TEMPO (テトラメチルピペリジニルオキシ) 置換メタクリレート) のブラシを合成し、一連の同定方法で多角的に構造決定するとともに、得られた物質の電気化学応答について明らかにしている。この ITO 基板に対して垂直方向に主鎖が並ぶラジカル高分子ブラシは、リン酸基の強固な接合部位に基づく繰り返し安定な酸化還元反応と、ブラシ状の構造によってスピノート膜よりも速い電荷輸送能・自己電子交換反応能 ($10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) を示し、グラフト構造に由来した特性向上に成功している。ラジカル高分子ブラシの電荷輸送性を初めて詳細に議論している内容として、意義深い成果といえる。

第 4 章では、カルボキシル基末端を有するポリ (TEMPO 置換アクリルアミド) を一連の分子量 (数千-数万) で合成し、金基板上アミンとアミド縮合する Grafting onto 法により簡便かつ再現性高く合成した高分子ブラシについて、その構造の定量と電気化学応答を明らかにしている。RAFT 重合を適用して合成し、電子スピン共鳴と超伝導磁気測定によりラジカル濃度を正確に定量したカルボキシル基末端を有するポリ (TEMPO 置換アクリルアミド) ならびにポリ (TEMPO カチオン置換アクリルアミド) をグラフト鎖として金基板表面に固定し、電気化学応答より算出されたグラフト密度 (> 0.15 鎖/ nm^2) が一様に高いことから、Grafting onto 法でも充分高分子ブラシを合成しうることを論述している。また原子間力顕微鏡-電流電圧同時測定では、TEMPO カチオンへ誘導した高分子ブラシにおいて高い電気伝導性が示され、ラジカル高分子の自己電子交換反応に基づく電気伝導についてグラフト鎖特有の性質を見出している。

第 5 章では、ATRP を利用して TEMPO およびグリシジル置換メタクリレートのブロック共重合体を合成し、ITO 基板上に Block Copolymer Grafting onto 法により導入したグラフト基板の電気化学応答について得られた成果を取りまとめている。一連のモノマー濃度でブロック共重合体を合成し、ゲル浸透クロマトグラフィー、電子スピン共鳴、超伝導磁気測定よりブロック共重合比 (TEMPO : グリシジル = 1 : 1-0.1) を定量すると共に、条件を選んで ITO 基板にグラフトしている。グラフトプロセスを繰り返すことで厚くしたラジカルブロック共重合体膜は、速い自己電子交換反応 ($10^8 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) に基づく優れた電荷輸送能を示すことを論証している。また、グラフト反応させるプロセス回数と酸化還元容量が直線的に比例し、面積あたりの電荷保持量は 30 mC/cm^2 に至るなど、定量性の高い手法として確立している。グラフトしたラジカルブロック共重合体膜の顕微観察から、ラジカル高分子と比較してマイクロからサブナノオーダーの繰り返し構造を見出し、これを特定の

ブロック構造が電気化学応答へ与える効果と関連させた成果は、精密合成の有効性を示す内容として学術的意義が認められる。

第 6 章では、低温プラズマリアクターを利用した水素生産について、生産量とエネルギー効率について取りまとめている。水蒸気ガスを原料とした水分解による水素製造では、水蒸気濃度と印加エネルギーの増加に対応して水素生産量とエネルギー効率が増加し、湿度 75% で 0.2g/kWh に至るとともに製造された水素と酸素量は約 2 : 1 を維持し、副反応無く定量的にプラズマ反応が進行していることが述べられている。メタン/水蒸気混合ガスを燃料としたプラズマ反応では、メタン濃度増加とともに水素生産量が増加したが、エタンの副生など炭素-炭素結合が形成する副反応も確認された。この副反応は水蒸気添加によって抑制できる知見を得ており、水蒸気混合のメリットを明らかにしている。

第 7 章では、本研究の成果を総括し、グラフト高分子を用いたプロトン伝導、ならびに電荷輸送・貯蔵に関わる将来展望について言及している。グラフト構造にすることによって、個々の構成部位の単なる足しあわせではなく斬新な物性展開につながる可能性があることを例示した上で、グラフト高分子の科学と応用展開について一般性ある展望を論述し、本研究の意義と位置づけを明確にしている。

以上のように、本論文は高密度にグラフト重合した機能性高分子を分子設計・合成し、グラフト方法と電気化学応答の相関について明らかにしたものである。グラフト方法と得られる構造・特性について総括し、設計指針をまとめるとともに、電気化学特性を中心とした機能性高分子の合成と応用に関する一つの新展開を論述している。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2013 年 1 月

審査員（主査）	早稲田大学 教授 工学博士(早稲田大学)	西出 宏之
	早稲田大学 教授 工学博士(東京工業大学)	清水 功雄
	早稲田大学 教授 博士(工学)早稲田大学	小柳津 研一
	ケースウェスタンリザーブ大学 教授	

Ph.D, M.D.(フロリダ大学)Rigoberto Advincula