

精密重合の切り口で見たUV硬化の新展開：傾斜ナノ構造の形成と機能化

光精密ラジカル重合に基づく傾斜ナノドメインの形成とポスト機能化

早大先進理工 ○須賀 健雄・南林 健太・片山 香・西出 宏之

[1C29]

(Tel: 03-5286-3206)

早稲田大学先進理工学部の須賀健雄専任講師、南林健太、片山香、西出宏之教授らの研究グループは、アクリル樹脂などコーティング剤のUV硬化反応に精密ラジカル重合機構を適用することで、硬化と同時にコーティング内部にユニークな傾斜ナノ構造を形成する手法を開発した。光学フィルムや3次元パターンニング、多孔性分離膜、ナノ反応場などへの応用展開が期待される。

研究背景及び着想 精密(リビング)ラジカル重合では、重合鎖末端を可逆的に保護(ドーマントと言う)しながら、活性化時にビニルモノマーを1つ1つ導入、繋ぐことで、長さ・配列などが制御されたブロック・グラフトポリマーなど特殊構造高分子の合成が可能となる。従来、厳密な無酸素下で「熱」や遷移金属触媒により重合鎖末端のドーマントを活性化していたが、近年、ドーマントを「光」照射で活性化することで精密重合の進行/停止(On/Off)を自在に制御する試みが注目を集めている。

本来、光開始ラジカル重合に代表されるUV硬化反応は極めて迅速で(数秒以下で固化)、印刷インキ、塗料、接着剤、フォトレジストなどに汎用され、実用上は確立した重合技術と言える。一方で、高い重合基濃度、ネットワーク生成時の架橋・収縮、ゲル効果、酸素阻害など複雑な因子を含むことから、素過程の完全な描像・制御には至っていない。我々は、**迅速なUV硬化反応に敢えて「光駆動型」の精密ラジカル重合機構を組み込む**ことで、時間軸を制御し、硬化膜内部にブロック共重合体のマイクロ相分離に代表される**ナノ構造を同時(その場)形成**できるチャンスがあると着想した。

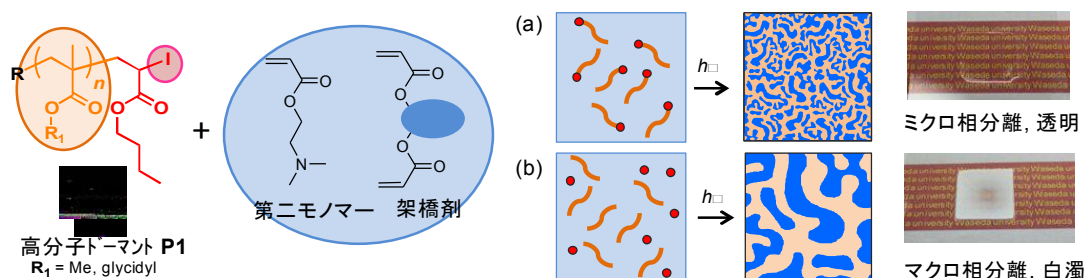


図1. 光解離性のヨウ素末端を持つ高分子ドーマントP1を開始点として精密ラジカル重合機構でUV硬化したコーティング(a)とヨウ素末端を持たないポリマーを添加し汎用法でUV硬化した例(b).

本研究のアプローチ及び成果 本手法の鍵となるのは、**光照射で重合を開始・制御できる末端を持つ高分子ドーマントP1**の開発である。光解離し、精密重合機構でブロック共重合体を生成するため、反応誘起型のマイクロ相分離構造の形成が期待できる。本研究では光学フィルム等への展開を意識して、金属触媒の残存ない**ヨウ素移動型の精密ラジカル重合**に着目した。アミン、ホスフィンなど有機触媒存在下、UV照射(365 nm)することで重合鎖末端のC-I結合が可逆的に解離し、メタ(ア)クリレートモノ

マーを精密重合できる。原子移動精密ラジカル重合(ATRP)の重合鎖末端C-Brと比べC-I末端は光で容易に切断・分解され、遊離したヨウ素による着色が課題であったが、我々は α -メチル基を持たないブチルアクリレートを追加、重合停止することでC-I末端を飛躍的に安定化し、取り扱いやすい**高分子ドーマントP1**を単離することに成功した。

光解離性のC-I末端を持つ高分子ドーマント**P1**を第二モノマーに溶解し、架橋剤を加えUV硬化させると、透明な硬化膜が得られ(図1a)、その断面の原子間力顕微鏡(AFM)像、透過電子顕微鏡(TEM)像では、内部に数十nmのドメインサイズを持つ**共連続マイクロ相分離構造**の形成を示した。一方、C-I末端を持たない高分子を追加し従来法でUV硬化すると、数~数十ミクロンのマクロ相分離に留まり白濁する(図1b)。熱駆動のRAFT重合を用いた共連続マイクロ相分離構造の報告例は数例あるが、形成時間の遅さや着色などの課題があり、本手法の優位性は表1にまとめられる。

表1. 共連続相分離構造のその場形成法

	汎用UV硬化	精密光硬化(本手法)	精密熱硬化
重合機構	光開始ラジカル重合	ヨウ素移動型精密重合	RAFT重合
高分子ドーマントの適用	なし	あり	あり
ドーマントの活性化	—	光駆動	熱駆動
硬化時間	高速(1~数秒)	速い(数秒~数分)	遅い(~24時間)
着色	なし	なし	あり(RAFT剤由来)
透明性	白濁	透明	透明
ドメインサイズ nm	数千(マクロ相分離)	数~30(マイクロ相分離)	~15(マイクロ相分離)
界面積(比表面積) μm^{-1}	~40	100~500	(400)
傾斜	あり(照度で制御可)	あり(照度・酸素で制御可)	なし(均一)

また、3次元透過電顕像からは**膜の深部に向かってドメインサイズが徐々に大きくなるユニークな傾斜ナノ構造**を持つことを見出した(図2)。波長、照度、架橋剤濃度(官能基数)、重合温度などでドメインサイズも調整でき、光重合で従来欠点とされてきた表面近傍での酸素による重合阻害を逆に利用して表面及び深部でのマイクロ相分離形成の進行に差を作り、傾斜構造につながっている。またエポキシ側鎖を持つ高分子ドーマントを適用など**ナノ構造形成したドメインをポスト機能化**できることも明らかにした。

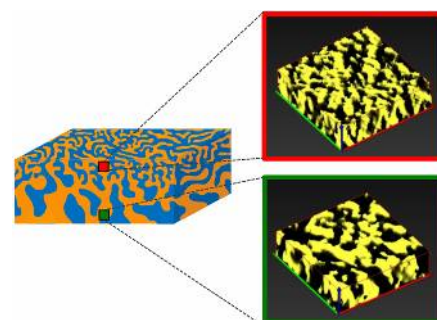


図 2. コーティング表面および底部の3次元透過電顕像。

本研究の位置付けと将来展望 共連続構造は異方性を持たず選択イオン透過膜やナノ孔を持つ多孔性分離膜などへの展開が期待されるが、予め精密合成した2元, 3元ブロック共重合体のごく限られた組成でしか得られず、溶媒揮発やアニーリングなど相分離形成は煩雑で、相転移なども考慮しなければならない。本手法で用いた反応誘起型相分離は共連続構造形成に有利なだけでなく、同時に架橋固定化できるため安定な相分離構造を与える。当初懸念していた重合時間も硬化条件の最適化により数秒まで短縮でき、従来の**UV硬化プロセスを用いて極めて簡便な手法でナノ構造を同時形成**できる。屈折率の異なるドメインをナノ寸法で傾斜をつけて形成することで、構造に由来する低反射特性など光学特性の付与も期待できる。リソグラフィ技術との組み合わせにより3次元パターンニングなども可能で3Dプリンティング技術との複合なども興味深い。

<適用分野> 光学フィルム、低反射フィルム、各種コーティング、3次元パターンニング、多孔性分離膜、ナノ反応場