

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550249

研究課題名(和文) シンジオタクチックポリスチレンを用いた機能性オルガノメタリックシステムの構築

研究課題名(英文) Development of functional system of syndiotactic polystyrene with organometallic compounds

研究代表者

板垣 秀幸 (Itagaki, Hideyuki)

静岡大学・教育学部・教授

研究者番号：10159824

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：シンジオタクチックポリスチレン(SPS)と共結晶化した複素環有機化合物などのゲスト分子が、水溶液を含む溶液と反応できることを明らかにし、こうした反応を利用して、SPSを銀膜などで囲い、有機金属錯体と共結晶化する等の方法を確立した。さらに、溶媒処理を工夫することで、従来にはない高純度のSPSエプシロン型結晶の作製方法を開発し、フィルム中にポリアニリンなどの電導性ポリマーを配列させることにも成功した。

研究成果の概要(英文)：First we clarified that guest organic molecules co-crystallized with syndiotactic polystyrene (SPS) were able to react with chemical species in a solvent including water. By reacting guest molecules clathrated in SPS crystalline phases, we have obtained some special SPS films such as films coated with silver through silver-mirror reaction or SPS co-crystalline films with organometallic compounds such as pyridine-copper chloride or pyridine-copper bromide. Moreover, we have developed the preparation method of SPS epsilon crystalline phase with high purity. Finally we have succeeded to orientate polymers having electrical conductivity such as polyaniline along with cavities of SPS epsilon crystalline phase.

研究分野：機能性高分子

キーワード：高分子構造・物性、シンジオタクチックポリスチレン、ゲスト分子、共結晶、配向結晶化、偏光蛍光回
転角度分布法、広角エックス線回折、シリカナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

シンジオタクチックポリスチレン (SPS) は 80年代半ばに、出光興産の石原伸英博士によって初めて合成方法が発明された比較的新しい結晶性の材料ポリマーであるが、5種類の結晶構造をもち、とりわけデルタ型・エpsilon型結晶では、結晶なのに空隙があり、ゲスト分子を包接できる、という極めて特殊なポリマーである。特に、Salerno大・Guerra (伊) グループが、エpsilon型結晶の発見 (2007) や、ゲスト分子などの包接結晶を配向する研究を精力的に行っていた。申請者は、物理ゲル解明に光プローブ法を適用する研究で先駆的立場にあったため、Guerra グループから協力を求められたのがこのプロジェクトの発端である。SPSデルタ型結晶の空隙は $120\sim 160 \text{ \AA}$ なので包接できる機能性分子にサイズの制限がある。有機金属錯体などが万一ゲストとして包接できれば、機能性ゲスト分子をフィルムに高秩序で配列させることが可能であるが、これまでその報告例はなかった。一方、SPS はいくつかの有機溶媒とゲルを作製し、Charles Sadron 研究所・Guenet (仏) グループは、SPSのゲルでは、溶媒とポリマー・溶媒分子化合物を形成することを明らかにしていた。しかし、ここでもSPSゲルを形成する溶媒の種類は限定的にしか報告されていなかった。我々は、ゲル化溶媒がSPSと包接型やインターカレート型の共結晶を行うことを見出し、その条件に当てはまる有機分子であれば、極性分子でも複素環化合物でもゲストとしてSPSとゲル化・共結晶化できるという事実に気づき、着目し、有機金属錯体や無機化合物などをSPSと共結晶化させて機能を出現させるシステムの構築を企画し、本計画を申請し、研究に着手した。

2. 研究の目的

(1) ゲル状態における 2_1 -ヘリックス型 SPS 鎖間の自由体積とゲスト分子 (溶媒分子) の

物性 (分子サイズ・溶解度パラメータ) の相関を明らかにし、SPS デルタ型結晶の生成過程を明らかにするための原理追求および具体的なゲル化できる分子の条件を確定する。

(2) 複素環誘導体やアミノ基など非共有電子対をもち金属イオンと錯形成可能な有機分子を SPS フィルムにゲスト分子として包接・インターカレートできる SPS/ゲスト分子共結晶作製方法を確立する。

(3) 有機溶媒中に分散したシリカナノ粒子などを SPS と溶解させることで、ナノ粒子の均一分布した SPS ゲルの作製を試み、両者が均一に分布したフィルムの作製を行う。

(4) SPS/ゲスト分子の包接型およびインターカレート型の共結晶において、ゲスト分子が酸化還元のような化学反応できる条件を模索し、SPS フィルム中に金属や無機化合物が均一に分布する状態の作製を模索する。

(5) 有機金属錯体をゲストとする SPS 共結晶がフィルム全体に対して高秩序性配向をするフィルムの作製を模索し、機能性の高い SPS フィルムを作製する。

(6) 申請者が開発を進めてきた偏光蛍光回転角度分布法を広く蛍光性材料ポリマー (SPS やポリエチレンテレフタレート (PET) のような芳香族ポリエステルなど) の配向情報測定ツールとして進化させ、蛍光性の有機金属錯体などをゲストとする SPS/ゲスト分子共結晶のフィルム全体にわたる配向挙動と程度をフィルム作製の条件に応じて評価するシステムを構築する。

(7) 最終的には、極性のない結晶性ポリマー SPS を場として、電磁気的あるいは光学的に有用性の高い有機金属錯体などの機能を制御する新規のオルガノメタリックシステムを構築する。

3. 研究の方法

(1) 複素環化合物や、還元能があるなど反応

性の高いゲスト分子を溶媒として、実際に SPS と共結晶を形成できる場合と SPS とゲル化できる場合を調べ、ゲスト分子の条件（分子サイズと溶解度パラメータ）を明確にする。SPS/ゲスト分子共結晶フィルムの作製については、①ゲスト分子溶媒による SPS 溶液をキャストしてフィルム作製する。②SPS フィルムをこのゲスト分子に室温または高温で浸漬して結晶化を促進する。③高温で SPS フィルムをこのゲスト分子の蒸気に曝露して結晶化を促進する。また、フィルムの一部は、①ならば作製後に一軸延伸を行い、②と③であれば、一軸延伸を行ってからその操作を行う。こうして作製した SPS フィルムについては、広角エックス線回折 (WAXD)・フーリエ変換赤外線吸収・熱重量測定・電子顕微鏡測定などで構造に関する知見を得る。また、蛍光性のゲスト分子の場合には、偏光蛍光回転角度分布法 (PFR) 測定を行い、配向情報を求める。

(2) SPS と共結晶化が確認されたフィルム中のゲスト分子に化学反応を試みる。例えば、ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液・硝酸銀水溶液、グルコース水溶液・トレンス試薬水溶液などへの浸漬を比較して銀鏡反応の有無を確認したり、ラジカル発生剤の過硫酸アンモニウム (APS) の塩酸溶液に浸漬してゲスト分子の重合の有無を調べたりする。

4. 研究成果

目的の順番に対応して成果をまとめてみる。

(1) ゲル状態における 2_1 -ヘリックス型 SPS 鎖間の自由体積とゲスト分子 (溶媒分子) の物性 (分子サイズ・溶解度パラメータ) の相関を明らかにし、SPS デルタ型結晶を生成し、物理ゲル化が可能なゲスト分子を図1のようにまとめることができた。必ずゲル化する条件は、分子サイズが 69 から 153 \AA^3 の範囲と Fedors の溶解度パラメータ (SP 値) が 8.8 から $12.3 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶媒だった。

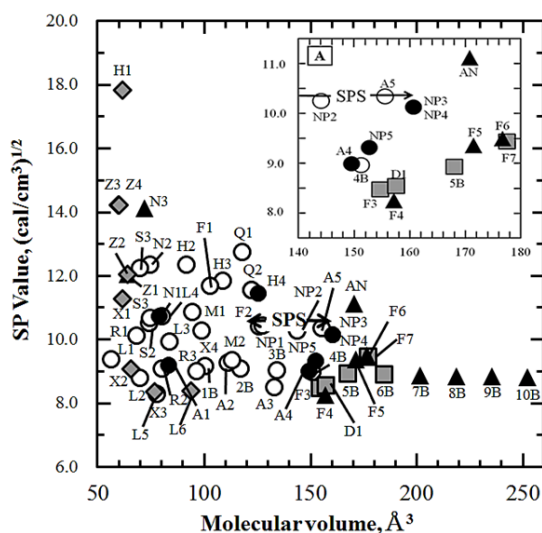


図1 溶媒分子の分子サイズと溶解度パラメータで示す、SPS のモルフォロジー: (○) δ 包接型共結晶 (ゲル); (●) δ インターカレート型共結晶 (ゲル); (■) 非ラメラ型結晶 (ペースト状 (非ゲル)); (▲) ラメラ β 型結晶 (シャーベット状 (非ゲル)); (◆) 溶解せず (非ゲル)

SPS の SP 値が 10.4 であることを考えると、通常の有機溶媒間の相溶性の基準よりも遙かに相溶性の悪い溶媒分子でも分子サイズが納まりやすければ、共結晶を作製してフィブリル構造をとり、溶媒リッチではゲル、フィルム中ではゲスト分子としてデルタ結晶となることが確認された。

(2) 方法(1)の①～③の方法で、複素環誘導体やアミノ基など非共有電子対をもち金属イオンと錯形成可能な有機分子を SPS フィルムにゲスト分子として包接・インターカレートできる SPS/ゲスト分子共結晶作製方法を確立できた。この方法は基本的に、溶媒浸漬や気体曝露を利用するもので、工業的にも簡単に利用できる方法といえる。

(3) シリカナノ粒子を分散したトルエンに SPS を溶解させ、ゲル化させることに成功した。濃度が重要なファクターであるが、安定な溶液状態を溶媒の沸点以上の高温で制御できれば、ゲル生成は容易である。この方法でナノ粒子を均一に分散させた SPS フィ

ルムを作製することが可能となった。

(4) SPS/ベンゾフェノンおよび SPS/アニリンの銀鏡反応を詳細に調べることで、水を弾くような SPS フィルムであるが、非晶中のベンゾフェノンやアニリンはもちろんのこと、包接型共結晶のゲスト分子も水溶液中の化学種と化学反応することを明らかにできた。更に、一軸延伸などの配向配列の影響についても明らかにできた。最終的に、SPS/ゲスト分子共結晶に、ヨウ素を反応させたり、銀鏡反応をおこさせたりして、SPS フィルムに銀膜を固定することに成功した。

(5)未延伸および一軸延伸した非晶性 SPS フィルムを、ピリジン・チオフェン・セレノフェンなどの複素環化合物溶媒に浸漬すると、いずれもデルタ包接型結晶の形成が確認された。さらに、複数の溶媒浸漬処理や曝露処理を行うことで、ピリジン塩化銅(I)および(II)錯体あるいはピリジン臭化銅(I)および(II)錯体が SPS フィルム中に導入され、サイズに応じて SPS と共結晶できることを確認した。アセトニトリルによる洗浄過程などを利用して、確実に有機金属錯体としてゲストになっていることを明確にすることができたが、有機金属錯体をゲストとする SPS 共結晶フィルムの作製は世界で初めての成功である。

(6) 申請者が開発を進めてきた偏光蛍光回転角度分布法を適用して、SPS 基底状態ダイマー蛍光の一軸延伸による配向分布変化を求めた。非晶領域の配向分布の評価に有用な結果といえる。さらに、芳香族ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート (PET)・ポリブチレンテレフタレート (PBT))のネッキング延伸や、ガラス転移温度前後での一軸延伸による PET 鎖や PBT 鎖の配向挙動を PFR 法と WAXD 測定で追跡し、特に PET の低温結晶化過程で PET 主鎖のフェニレン基間の $\pi \cdot \pi$ 相互作用によるスメクチック構造の形成が重要な役割を果たしていること

を明らかにできた。また、2つの異なる立体規則性ポリスチレンである SPS とイソタクチックポリスチレン (IPS) のブレンドの相溶性とアニールによる低温結晶化を PFR と WAXD を組み合わせて行ったところ、同じポリスチレン同士で相溶性がいいはずの SPS と IPS は、非晶性が高いときは確かに相溶だが、温度をかけて特定のコンフォメーションを形成させると、途端に非相溶となることがわかり、このときの準結晶や配向成分の配列を PFR で解析することができた。

(7) SPS エプシロン型結晶の作製には、これまでアニール処理を施すのが一般的で、この過程で、副生成物としてベータ型結晶生成などが起こりやすく、エプシロン型結晶を工業的に利用していく上で大きな欠陥があった。我々は、図1の知見を利用して、浸漬するだけで安定なガンマ型結晶を生成させる方法を開発できたので、結果的に、ベータ型結晶などの別の組成を含まない、高純度の SPS エプシロン型結晶を成長させる手法を開発できた。さらに、この方法と(4)の手法を組み合わせて、エプシロン型結晶のチューブ状の空隙内にゲスト分子を導入し、これを重合させることによって、棒状の SPS ガンマ型結晶の間にこれらと平行に、しかも棒状の SPS 鎖に囲まれて、導電性ポリマーを合成することに成功した。さらに導電性ポリマーにヨウ素などをドーブして導電性を確認するところまで研究を進展させることができた。絶縁体ポリマー SPS の内部に導電性結晶を内包したナノ導電線材料の開発段階に十分近づいたと考えられる。

以上、申請時の目標であった、結晶性 SPS を媒体として、有機金属錯体・金属化合物・無機化合物などをゲストとし、共結晶として配列させた、オルガノメタリックシステムの構築に成功した。作製方法は、汎用的で工業化が可能なものといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① J. Mochizuki, T. Sano, T. Tokami, H. Itagaki, Decisive properties of solvent able to form gels with syndiotactic polystyrene. *Polymer*, 査読有, 67, 2015, pp. 118-127.
10.1016/j.polymer.2015.04.042
- ② T. Sago, H. Itagaki, T. Asano, Onset of forming ordering in uniaxially stretched poly(ethylene terephthalate) films due to π - π interaction clarified by fluorescence technique. *Macromolecules*, 査読有, 47, 2014, pp. 217-226.
10.1021/ma401932h
- ③ J. Mochizuki, T. Tokami, S. Kusuki, T. Sano, H. Itagaki, Physical gels of syndiotactic polystyrene with fragrant molecules. *Macromol. Chem. Phys.*, 査読有, 214, 2013, pp. 1912-20.
10.1002/macp.201300089
- ④ H. Itagaki, T. Tokami, J. Mochizuki, A trial to clarify a cause of forming physical gels: Morphology of syndiotactic polystyrene in n-alkylbenzene. *Polymer*, 査読有, 53, 2012, pp. 5304-5312.
10.1016/j.polymer.2012.09.025

[学会発表] (計39件) 発表者*

- ① T. Sano,* J. Mochizuki, H. Itagaki. Syndiotactic Polystyrene Co-Crystalline Films with Inorganic and Organometallic Substances Using Heterocyclic Compounds as Precursors. 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014). 2014.12.2~12.5. つくば国際

会議場 (茨城県つくば市)

- ② T. Sano,* J. Mochizuki, H. Itagaki. Development of co-crystalline forms of syndiotactic polystyrene with organometallic compounds and their efficient properties. International Symposium on Fiber Science and Technology (ISF2014). 2014.9.28~10.1. 東京国際展示場 (東京都江東区)
- ③ H. Itagaki,* T. Sago. Application of PFR method to polymer-guest complex and intercalate systems. IUPAC Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates (POLYSOLVAT-10), 2014.9.22~9.25. Salerno (Italy).
- ④ 佐野匠,* 望月絢, 板垣秀幸. 共結晶化を利用したシンジオタクチックポリスチレンへの金属化合物の導入とその物性. 第63回高分子学会年次会. 2014.5.28~5.30. 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)
- ⑤ 望月絢,* 有賀百合子, 佐野匠, 板垣秀幸. 難溶性複素芳香環化合物をゲスト分子として包接するシンジオタクチックポリスチレン共結晶の作製. 第62回高分子学会年次会. 2013.5.29~5.31. 京都国際会館 (京都府京都市)

[図書] (計1件)

- ① 望月絢, 板垣秀幸. 「IR」を用いたシンジオタクチックポリスチレン (sPS) のコンフォメーション決定, 技術情報協会、IR分析テクニック事例集 (全785頁) **2013**.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: シンジオタクチックポリスチレン共結晶材料及びその製造方法

発明者: 板垣秀幸、望月絢、佐野匠

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2014-226333

出願年月日：平成 26 年 11 月 6 日

国内外の別：国内

(整理番号 14049IT301)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板垣 秀幸 (ITAGAKI, Hideyuki)

静岡大学・教育学部・教授

研究者番号：10159824

(2) 研究分担者

澤渡 千枝 (SAWATARI, Chie)

静岡大学・教育学部・教授

研究者番号：70196319