固相重付加による結晶性 高分子の合成

可逆的相転移を用いる光記録材料

小林 英一

Eiichi Kobayashi, 東京理科大学理工学部

1. はじめに

固相重合で高分子を合成する試みは、これまでに種々検討されてきた。例えば2,5-ジスチリルピラジンの紫外線や可視光による重合¹⁾、トリオキサンの γ 線固相重合²⁾やカチオン触媒固相重合³⁾、ジアセチレン誘導体の固相重合⁴⁾などの例がある。固相重合ではモノマーの配列や運動状態が結晶格子によって規制されているので、溶液重合と比較し、構造の異なるポリマーが生成したり、生成ポリマーが特異な集合状態をとる場合もある。例えば、トリオキサンでは、極めて配向性の良い高分子結晶が得られ、ジアセチレン誘導体では非線形光学効果を有するポリマー結晶が合成可能⁵⁾である。

筆者らは、炭素-炭素の二重結合や三重結合とチオール基やセレンノール基のラジカル重付加反応で、新しい主鎖の高分子合成法を見いだした⁶⁾。このような付加反応は古くから知られていたが⁷⁾、この反応を用いて高分子合成を試みた例は少数である⁸⁾。モノマーは1,4-ベンゼンジチオール (BDT) や1,4-ジエチニルベンゼン (DEB) などの比較的単純な化合物である。BDT と DEB は昇華精製して重合に用いるが、両者を等モル混合して昇華すると、両モノマー成分を等モル含む混合モノマー薄膜が得られた。基板としては顕微鏡用のカバーガラスを用いた。ガラス板に担持した混合モノマー薄膜を実験台上に置き、数分間観察していると薄膜はしだいに薄黄色に変化し、有機溶媒不溶のポリマーになった。この現象が契機となり、一連のジチオール誘導体およびジアセチレン誘導体の合成と溶液重付加⁹⁾および光固相重付加⁹⁾の研究が始まった。これまでに検討した主なモノマーと代表的なポリマーの例を(1)式に示す。

Syntheses of Highly Crystalline Thin Layer Polymers by Solid State Polyaddition —Reversible Phase Transition of Thin Layer Conjugated Polymers by Photon Mode

極めて興味あることに、光固相重付加で合成したポリマー薄膜はX線解析によると層構造である¹⁰⁾。特定波長の光で層構造が増加したり、減少したりするが、これが可逆的に起こる¹¹⁾。層構造の増減に対応して約500 nmにおける拡散反射スペクトルも15%程度変化する。相転移速度や光に対する感度も十分に大きいので、新しい高分子光記録材料としての可能性があるが、学術的にも幾つもの問題を提起しているのでやや詳細に述べる。

2. 光固相重合によるポリマー薄膜の合成^{9),10)}

昇華精製した等モル量の BDT と DEB を Nicolaysen の昇華装置にいれて混合する。通常は0.5 mmHgの減圧下で60°Cに加熱し、1:1組成の混合モノマーの薄膜をガラス基板上に蒸着させる。組成はイオウ分析値から求められた。図1はそれぞれのモノマー、混合モノマー薄膜およびポリマー薄膜のX線図である。ポリマー薄膜は、チオールモノマーと類似したX線図を示すことがわかる。しかも、小角側の回折線7.73 Åの約1/2, 1/3, 1/4のところにそれぞれ回折がみられ、層構造を有するポリマー薄膜が生成したと考えられる。銅アセチリド法で求めたポリマーの分子量 $\bar{M}_n$ は3,000~4,000、平均重合度 n は11~15で、主鎖中のビニレン基は主としてシス型である。熱分解点は空気ふん囲気下で約500°Cである。ガラス基板に蒸着した1:1組成の混合モノマー薄膜が、固相重合す

小林英一 東京理科大学 (278 野田市山崎 2641) 教授、工博 1964年 京大大学院工修了。1964~1965年ベルン大有機化学研に留学。1967年京大化研助手、1976年東理大講師、1982年教授。専門は高分子合成、触媒化学。現在の研究は重合触媒、有機ガラスの合成、共役系高分子薄膜の合成と光物性。

ためには、モノマーの配列が規則的になっている必要がある。例えば、混合モノマーは molecular complex を形成していると推定される。事実、拡散反射スペクトルを測定すると、混合モノマーには約 400 nm に新たな大きな吸収が生じていることがわかった (図 2)。このような層構造と推定されるポリマー薄膜は、4,4'-ビフェニルジチオールと 4,4'-ジエチルビフェニルの混合モノマー薄膜の光固相重合でも得られ¹²⁾、9,10-アントラセンジチオールと 9,10-ジエチルアントラセンの重付加の場合には、溶液重合で沈殿したポリマーが層構造である¹³⁾。したがって、交互連鎖配列の共役系ポリマーの合成とポリマー分子の特

3. ポリマー薄膜の光相転移^{10), 11), 14)}

興味あることに、結晶性高分子薄膜に光を照射すると、ポリマーの層構造に由来する X 線の回折強度が増加したり、減少したりする。例えば、545.6, 567.8, 590.1 nm の光はその回折強度を増加させるが、539.6, 588.1 nm の光はその回折強度を低下させる (図 3)。照射エネルギーは $50 \sim 60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \text{hr}^{-1}$ (500 ~ 600 nm) である。用いた高分子薄膜の厚みは約 $10 \mu\text{m}$ であり、薄膜による光の干渉効果も無視できないように思われる。そこで薄膜の厚みを $5 \sim 30 \mu\text{m}$ に変化して同様な実験を行ったが、同じ結果が得られた。したがって、光相転移現象はこのポリマー薄膜に固有

60 分間照射, 18~22°C, 空気ふん囲気下 ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
図 3 ポリマー薄膜の相転移に及ぼす光の波長の影響

図 4 光照射によるポリマー薄膜の層構造の回復

の現象と考えられる。

このポリマー薄膜の層構造は 545.6 nm と 571.8 nm の光を交互に照射すると可逆的に増減する。このような現象は従来ほとんど知られておらず、筆者らにとっても予想外な結果である。

さらに興味あることに、このポリマー薄膜は一種の記憶機能を有している。ポリマー薄膜は熱処理をすると、最後には層構造が完全に破壊される。このようなポリマー薄膜に、例えば 545.6 nm の光を照射しても、層構造はもはや再生されない。しかし、数%の層構造が残っているポリマー薄膜に 545.6 nm の光を照射すると、層構造が再び増加する (図 4)。

Avrami 型のプロットを行うと、相転移は 3 次元転移であることがわかった。つまり、光子が高分子薄膜に入射すると、この光子により相転移が誘発され、これが契機となり 3 次元方向に転移が起こると解釈できる。したがって、光による相転移の感度が極めて高くなる。

光記録材料として用いる場合には、熱転移を防止し記録の保存性を良くする必要がある。この対策の一つは PMMA などのポリマー溶液にポリマー薄膜を浸し、ポリマー薄膜の層間に PMMA を包接し、ポリマー薄膜の熱相転移を抑制する試みである。分子量 1 万程度の PMMA を包接すると、PMMA の T_g は 105°C から 115°C に上昇し、75°C にあったポリマー薄膜の相転移は認められなくなった。70°C のふん囲気はこの処理済みのポリマー薄膜を保存すると、7.73 Å の回折強度は初期の値の 70% 程度の一定値に収束し、しかも光による相転移機能は保持している。したがって、このような方法で熱転移はかなり抑制できる。

第 2 は、モノマーの骨格構造をフェニレン基から他の基に変える試みである。このような見地からビフェニル誘導体とアントラセン誘導体の重付加体の合成を行った。これらのポリマーは熱に対する層構造の安定性はかなり良く、100°C 以上でも層構造を保持したままである。目下、光相転移を詳細に検討中であり、次の機会に述べてみたい。

4. 主鎖のマイクロ構造と相転移¹⁵⁾

60°C の光固相重合で得られるポリマー薄膜は、シスが平均 83%、トランスが 17% であり、シスの含有率はモノマーの昇華温度 (45~80°C) や、基板の冷却温度 (6.5~15.1°C) には依存しない。しかし、重合温度が 0 から 60°C と高くなると、シスは 90% からしだいに低下する。一方、溶液重合では重合温度 (0~60°C) が変化しても、シスは約 93% と一定値を示した。溶液重合ポリマーは高シスでありながら、X 線的には非晶質であり、層構造は全く認められない。したがって、シス構造と層構造が直接関連しているわけではない。また、ポリマー薄膜を 60°C で熱処理すると層構造はしだいに破壊されるが、シスの値は 83% と一定値を保っている。95°C 程度で熱処理すると、層構造は急激に減少し、シスの値も低下する。なお、このポリマーは有機溶媒に不溶であるので、マイクロ構造はポリマーの IR を KBr 法で測定して求めた。定量に用いたシスの特性吸収帯は $1,350 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 124.5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、トランスの特性吸収帯は 940 cm^{-1} ($\epsilon = 333.6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) であり、 ϵ の値は低分子モデル化合物を用いて決定した。

可逆的光相転移機構を明らかにするため、相転移に

表 1 ポリマー薄膜のマイクロ構造^{a)}と X 線の回折強度に及ぼす光の波長の影響

	照射時間 (min)							
	539.6 nm				545.6 nm			
	0	30	65	120	0	20	40	60
<i>cis/trans</i> ^{a)} %	85 /15	83 /17	78 /22	70 /30	72 /28	75 /25	80 /20	88 /12
7.73 Å における 強度比 %	100	65	35	20	100	110	125	147

a) IR 法, *cis* 1,350 cm⁻¹, *trans* 950 cm⁻¹

伴うポリマーのマイクロ構造の変化を調べてみた。その一例を表 1 に示す。つまり、層構造を減少させる 539.6 nm の光を照射すると、ポリマーのシス含有率は減少し、層構造を増加させる 545.6 nm の光を照射すると、ポリマーのシス含有率は増加した。このことから、光相転移はシス・トランスの異性化に伴って 3 次元的に起こるといえる。しかし、なぜシス・トランスの異性化が光相転移の誘引となるのか、あるいは相転移に有効な光の波長がとびとびではあるがかなり広い波長領域にわたって存在する理由については、現在検討中である。目下、有効波長の精密測定と分子間の π 電子の摂動についての対応関係を調べている。

5. なぜシス付加体が生成するのか¹⁶⁾

BDT と DBE の重付加体はビニレン基がシスになっているが、重合反応の進行に伴ってシスの含有率がやや減少する。一方、ポリマーを 95°C 以上で熱処理すると、シスの含有率は急激に低下し、50% 以下となった。これらのことはシス付加体の付加の遷移状態の ΔH^* がトランス付加体のそれよりも低いことを示唆している。また、トランス付加体の ΔH はシス付加体の ΔH より低いと予想される。この点を検討するために MINDO/3 法でそれぞれの ΔH^* と ΔH を求めた。計算の結果、ポリマーのシスのマイクロ構造は kinetic control であるが、重合中にシス→トランスの異性化が多少併発しており、thermodynamical control ではトランス付加体となることがわかった。kinetic control でシス付加体が生成するのはチオフェン誘導体などもあるが、同じ kinetic control でもトランス付加体が生成するのは、2,6-ピリジン誘導体の場合である。

ベンゼンセレンオールもフェニルアセチレンに付加し、付加体は 100% シス構造である。60°C 程度の条件では、シスからトランスへの異性化は認められない。この系の量子化学的計算も念頭にあるが、信頼できる

パラメータを求めるのが先決である。

6. おわりに

チオール基とエチニル基の重付加で新しい分子構造の高分子を合成するルートを開拓してきたが、固相重付加では層構造のポリマー薄膜が合成できることがわかった。このポリマー薄膜は、光により高感度で可逆的相転移を起こし、テルル系以外の新しい光記録用薄膜として用いることも可能と思われる。相転移の機構は目下のところでは推定の域にすぎない

が、この機構を明らかにすることは、学術的には大きな意義があると思われる。したがって、新しい分子の設計と合成は今後とも私たちに新しい材料と学術的課題を提供してくれるものと信じ、この稿を終わりにしたい。

それにしても、筆者の浅学から大きな誤りをおかしている可能性もあるが、諸兄のおしかりとご指導のほどを切にお願いいたします。

文 献

- 1) M. Hasegawa, Y. Suzuki: *J. Polymer Sci.*, **B5**, 813 (1967)
- 2) S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi, M. Nishi: *Makromol. Chem.*, **47**, 237 (1961)
- 3) S. Okamura, E. Kobayashi, T. Higashimura: *J. Polymer Sci.*, **C No.4**, 827 (1964)
- 4) G. Wegner: *Pure and Appl. Chem.*, **49**, 443 (1977)
- 5) H. Matsuda, H. Nakanishi, N. Minami, M. Kato: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, 241 (1988)
- 6) E. Kobayashi, T. Ohashi, J. Furukawa: *Makromol. Chem.*, **187**, 2525 (1986)
- 7) J. March: *Advanced Organic Chemistry*, J. Wiley and Sons, N.Y. 1985, p.678
- 8) J.R. Majer, J. Morton: *J. Chem. Soc.*, **B1969**, 301
- 9) E. Kobayashi, T. Ohashi, J. Furukawa: *J. Polymer Sci. A. Polymer Chem.*, **25**, 2077 (1987)
- 10) 小林英一, 大橋豊史, 古川淳二, 日本化繊研報告, **43**, 95 (1986)
- 11) *ibid.*, **44**, 96 (1987)
- 12) 小林英一, 金田俊和, 大橋豊史, 古川淳二: *Polymer Preprints*, **37** (1), 264 (1988)
- 13) 小林英一, 姜 健, 太田浩智, 青島貞人, 古川淳二: *Polymer Preprints*, **38** (2), 329 (1989)
- 14) E. Kobayashi, T. Ohashi, J. Furukawa: *Polymer J.*, to be published
- 15) E. Kobayashi, T. Ohashi, J. Furukawa: *Polymer J.*, **21**, 111 (1989)
- 16) 小林英一, 石塚康弘, 高着泰則, 古川淳二: 高分子論文集, **46**, 303 (1989)