

## 新プラズマ開始重合

葛谷昌之<sup>a)</sup>

岐薬紀要 (1987) 36 : 11-25

**要約**：有機気体のプラズマプロセッシングにおいては、ユニークな重合薄膜を生成するプラズマ重合と共に、プラズマ開始重合と称されるビニルモノマーの重合をプラズマによって誘起させる高分子合成の新技术がある。現在まで本重合方法は多くの特異現象を示すことが報告されており、様々な興味ある応用も試みられて来ているが、重合原理を含め不明瞭な点が多く残されている。本稿では、筆者らのプラズマ開始重合の重合機構解明に端を発した研究から、本重合が示す様々な特異現象を包括して説明出来る重合原理と、その原理から案出された新プラズマ開始重合について概説する。

**索引用語**：プラズマ化学，プラズマ重合，プラズマ開始重合，新プラズマ開始重合，高分子合成，極超薄膜，XPS，ぬれ性，ラジカル反応，スピントラッピング

## A New Plasma-Initiated Polymerization

MASAYUKI KUZUYA<sup>a)</sup>*Ann. Proc. Gifu Pharm. Univ.* (1987) 36 : 11-25

**Abstract** : In plasma-processing using organic vapors, two types of polymerizations are known; plasma-state polymerization which forms a unique plasma-polymerized thin film, and a novel method for plasma-induced radical chain polymerization of vinyl monomers which is referred to as plasma-initiated polymerization. Although a variety of unusual reaction features and interesting applications have so far been reported in the plasma-initiated polymerization, much remains to be seen including the polymerization mechanism. In this review, we delineate the mechanism which we believe can clarify ambiguities posed in plasma-initiated polymerization, and a novel polymerization technique derived from such studies for elucidation of the mechanism which we refer to as a new plasma-initiated polymerization.

**Keyphrases** : plasma chemistry, plasma-state polymerization, plasma-initiated polymerization, new plasma-initiated polymerization, polymer synthesis, ultrathin film, XPS, wettability, radical reaction, spin-trapping.

- a) 岐阜薬科大学薬品物理化学教室  
岐阜市三田洞東5丁目6-1
- a) Department of Pharmaceutical Physical  
Chemistry,  
Gifu Pharmaceutical University,  
6-1, Mitahora-higashi 5 chome, Gifu 502

Received February 28, 1987  
The Annual Proceedings of Gifu  
Pharmaceutical University,  
ISSN 0434-0094, CODEN : GYDKA 9

## 1. はじめに

最近、低圧気体の放電を利用する低温プラズマ化学が、新しい反応場の化学の一分野としての興味のみならず、各種の特殊機能を持つ新素材創製や固体表面処理のための革新的方法としてその有用性が注目を集めており、今後その飛躍的应用発展が期待されている。プラズマを用いて物質を処理する事をプラズマプロセッシングと呼んでいる。有機気体のプラズマプロセッシングでは、ほとんどあらゆる有機気体から直接固体表面上に重合薄膜が生成し、プラズマ重合あるいは PCVD (Plasma Chemical Vapor Deposition) として知られている。<sup>1-4)</sup> プラズマ重合は、現在では反応条件の制御によって結晶性薄膜から完全非晶質(アモルファス)の薄膜の生成まで、可能であることが知られる様になったが、基本的には電離空間で行われる化学反応であり、各種の活性種どうし、ないしはモノマーガスとの間の、きわめて多様な反応によって高分子薄膜が生成し、堆積する重合物の表面はプラズマ粒子に接しているの、ここで引き続き活発な重合や橋かけが進行する。その結果、この薄膜は2~3個のくり返し単位当たり1個の分岐構造を有するという非常に高い架橋・網目構造をしており、一般的には完全非晶質である。膜そのものは大変堅牢で、力学的強度も大きく、ピンホールフリーであるといわれており、化学的にも安定である等、既存の概念では収まり切れない種々の特異的な物性を有していることを特色としている。

また、低温プラズマを固体表面に作用させるとプラズマ中のいろいろな形のエネルギーや粒子が与えられて、表面の性質を変え、種々の機能を付与することが出来る。この様なプラズマ表面処理法は、いろいろな工業材料・生体材料、さらには医薬学領域での応用に関心が高まっており、高分子材料の著しい接着性の向上、上体組織や血液との生化学的親和性の増進、親水性の付与、薄膜の物質透過性の調節など、付加価値の高い機能性材料に導く重要な役割を果たしつつある。<sup>1,4-7)</sup>

しかしながら、プラズマ反応は気相・界面における各種のプラズマ分解分子集団の再結合・開裂による逐次反応・競争反応とそれに続くアブレーション過程などを含めた複合反応であるため非常に複雑で、現在までプラズマ重合反応の基礎過程の解明が様々な視野から進められて来ているものの、不明瞭な点も多く残されている。

一方、気相ビニルモノマーを密封系で短時間プラズマ照射し、プラズマを重合開始時のみに利用して、液相中でビニルモノマーを後重合させる、いわゆるプラズマ開始重合法が長田らによって見出され展開されて来た。<sup>7)</sup> 本重合においても常法では得られない特徴を持つ高分子が得られることが報告されており、種々の応用も試みられて来ているが、その重合原理については不明瞭な点が残されている。本方法は、上記のプラズマ重合体に比べて重合反応過程そのものはプラズマ不在の緩和な条件下での液相重合であるため、分別ある化学反応プロセスであり、その機構解明はそれ自身興味ある問題であると同時にプラズマ反応全般の理解にも大いに資するものと考えられる。

また、最近、医薬品開発において、薬物-高分子複合体の研究が活発化し、薬学と高分子化学との関わりが高まって来ている。したがって、新規な高次機能を有する高分子素材の開発とその製造法は今後薬学にとっても益々重要となろう。特にプラズマプロセッシングによる高性能有機材料の合成を意図し、安全かつ無害である事が不可欠の医薬学方面における応用を考えると、プラズマ重合膜の生長過程を分子レベルで解明し、その基礎知見を得ることは意義ある先導的研究課題である。

筆者らは、この様な考えにたち、プラズマプロセッシングの薬学的応用を意図した研究をして来ているが、その一環としてプラズマ開始重合の反応機構の解明に取り組み、その一連の研究より、密封系短時間の有機プラズマ照射によってもガラス表面に目視的には観察できない未発達極超薄膜がほとんど瞬時に生成し、気相のビニルモノマーに限らず、アリル型ラジカルを発生し易い種々の他の有機気体、特に不飽和系有機気体のプラズマ反応初期過程で生成する極超薄膜は、溶媒や温度の薄膜に対する物理的作用によってその薄膜中の化学結合破断が容易に生じ、重合開始活性ラジカル種が長時間に亘って発生するというユニークな特性のため、液相のビニルモノマーに対する大きな重合開

始触媒的機能を有すること等を明らかにした。すなわち、プラズマ開始重合は気相中のビニルモノマー自身の短時間プラズマ照射によって極超薄膜が生成し、それによって引き続いて液相ビニルモノマーの重合が誘起されるという全く新しい重合機構を提案した。この様な知見によって、プラズマ開始重合反応の重合活性に対する強いモノマー選択性や溶媒効果、とりわけ加溶媒重合における水の驚異的な重合促進効果等も溶媒の極超薄膜に対する物理作用として首尾良く説明できると同時に、この様な極超薄膜は第三のプラズマ重合膜と称せらるべき新規なラジカル反応性を有するものであること等を明らかにして来た。筆者らは、この様な提案からプラズマ開始重合が不活性なビニルモノマーの重合も、非ビニルモノマー系の種々の有機気体由来の極超薄膜と溶媒（液相モノマーも含む）との組み合わせ選択によって容易に活性になることを実験的に示し、新プラズマ開始重合法と称するに至った。

プラズマ化学の全貌を述べる事は本稿の目的ではないが、その概略を知る事は本稿を理解する上で大切である。したがって、プラズマ化学の概要およびプラズマ重合法とプラズマ開始重合法における研究を概観し、筆者らが新プラズマ開始重合法の確立に至った経緯等を紹介する。

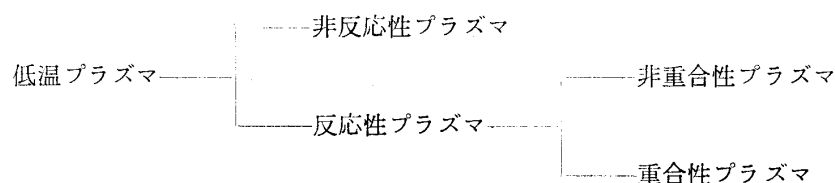
## 2. プラズマ化学

一般に、物質の状態は温度を上げていくと固体から液体、気体と変化していくが、プラズマとはさらに高エネルギーが加えられて陰陽荷電粒子に解離し、電離気体となったものを言っている。この意味でプラズマは、通常の気体に比べ高度に励起された不安定状態であり、かつ古典的な気体の法則に従わないものであるから、これを物質の第四の状態と呼ぶことがある。

プラズマはその特殊な性格から、極めて人工的なものと思われがちであるが、宇宙的規模で見ると太陽や恒星は全てプラズマであり、むしろ最も普遍的な状態と考えられる。また地球を覆う大気も高空圏では太陽などの強い放射線で電離し、オーロラなどと呼ぶプラズマ状態となっており、自然界に深くとけこんでいる。

プラズマはまた、地球上の有機化合物や生命の起源と重要なかわり合いも持っていると考えられている。地球の原始時代における大気は現代とは異なり、高度に還元的雰囲気であり、水素、アンモニア、メタン、水蒸気が低圧で存在していたとされるが、このとき地表付近で繰り返された放電現象はこれらのガスをプラズマ状態に励起し、簡単な有機物やアミノ酸を長期にわたり合成したとされている。<sup>5)</sup>

この様に電離気体にも種々の状態があり、プラズマ状態を大別すると熱（高温）プラズマと低温プラズマに分けられる。前者は、構成粒子すべてが大きな運動エネルギーを持ち、熱的に平衡であるため、平衡プラズマと呼ばれている。一方、プラズマ化学で用いられるプラズマは低温プラズマであり、低圧電離気体の様に気体中の一部の電子のみが高エネルギーを持って解離している状態である。したがって、構成成分の大部分は分子（中性ラジカル、イオン）と電子であり、熱的に平衡でないため、しばしば非平衡プラズマとも呼ばれる。一般に、この様なプラズマを生起させる方法は、一連の放電技術によるのが通例である。<sup>8)</sup> さらに、低温プラズマを化学反応的に分類すれば次の様に分けられる。



すなわち、非反応性プラズマとは Ar, He 等の不活性元素のプラズマであり、放射される紫外線や粒子の作用が主役であり、表面改質あるいはエッチング等の効果がある。一方、反応性プラズマとは、分子のプラズマであり、N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 等の非重合性化合物はプラズマ照射表面にそれぞれの原子集団が導入され、表面修飾に用いられる。また、

重合性プラズマとは、有機分子のプラズマであり一般にプラズマ重合薄膜を生成する。<sup>3)</sup>

### 3. プラズマ重合

プラズマ重合の現象、すなわち多くの有機化合物の蒸気中で放電を行わせると、放電管の内壁に薄膜が生成することは、意外に古くから観察されている。しかしこの高分子生成物は長い間、放電化学実験の邪魔物としてしか見なされず、反応器の洗浄の際の厄介物と考えられてきた。<sup>5)</sup>

最近になって、プラズマ重合薄膜のユニークな特性を生かした応用、薄膜コーティングがいかなる構造の物体の上にも可能であり、かつ完全にドライなプロセスであるといった長所も生かした用途などが認識されはじめ、いわゆる膜研究のブームと共に、徐々に新しい機能材料の開発に威力を発揮しており、一部急速に実用化が進められている。例えば、シランガス ( $\text{SiH}_4$ ) の PCVD で生成するアモルファスシリコンは、小規模用途における太陽電池として実用化されている。又、最近、メタン-水素の混合気体のプラズマ重合では、厳密な反応条件設定が不可欠であるものの、ダイヤモンド薄膜の生成が見出され、プラズマ反応によって結晶性薄膜製造が可能であることが示され、その方法と用途について産業界から熱い視線を浴びており、爆発的な勢いで研究が進められている。<sup>9)</sup>

その他、医薬学およびその周辺領域での応用の試みも多数知られている。例えば、従来の電子顕微鏡のシャドウイ

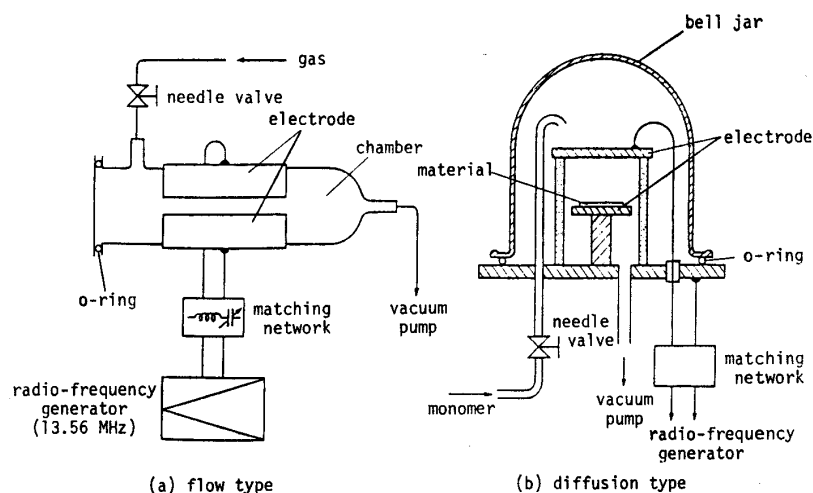


Fig. 1. Apparatus for plasma-state polymerization.

ング法を取り入れた二層レプリカ膜の解像力は約 $30\text{\AA}$ が限界と言われているが、透過電顕のレプリカ膜をプラズマ重合で作製すると、その解像力は一桁向上し、透過電顕の限界分解能約 $2\text{\AA}$ に匹敵するようになることが報告されている。<sup>10)</sup> 又、その他、気体分離膜<sup>11-13)</sup>(酸素富化空気等)、逆浸透膜<sup>14-19)</sup>(淡水化、廃水処理、濃縮等)、種々のクロマトグラフィー充填剤の分離能改善(ガスクロマト、薄層クロマト等)、<sup>20)</sup> 種々の薬物の溶出制御<sup>21-24)</sup> や水中分散化、生体適合性医用材料<sup>5,6)</sup>、等々、いずれもプラズマ重合反応と生成薄膜の特性を発揮できる領域が広がりつつある状況である。Fig. 1 は、一般によく用いられているプラズマ重合反応装置の例である。

### 4. プラズマ開始重合

プラズマ開始重合は、Fig. 2 に示す様に通常のプラズマ重合と異なり凝縮相ビニルモノマー上部の気相モノマーをごく短時間プラズマ化し、その後プラズマ不在化で放置すれば凝縮相ビニルモノマーが自発的に後重合する。

本重合法によれば、出発モノマーの化学構造を壊すことなく、溶媒可溶・直鎖状の超高分子量重合体を生成する等

の特異性が報告されており、酵素固定化への応用も考えられている。<sup>25)</sup> 又、プラズマ開始重合の周辺反応として、ブロック共重合体生成による生体適合性生体材料の製造や、単結晶重合体、無機重合体など様々な高分子の生成も報告されている。<sup>26-29)</sup> しかし、本重合法において未解決の特異的現象として次の様な点が挙げられている。

- (1) 本重合法における重合開始活性種は何で、又、どの様にして生成するのか？
- (2) なぜプラズマ不在下で、“リビング”的にビニルモノマーの後重合が進行するのか？
- (3) なぜ本重合法の活性において“ビニルモノマー選択性”を示すのか？
- (4) なぜ水、その他の特異的な強い溶媒効果や“モノマー濃度依存性”を示すのか？

この様な未解決な問題点に対して、現在まで二、三の重合機構や説明が提案されて来ている。例えば、重合開始活性種についてプラズマ誘起のマクロラジカル<sup>30)</sup>の存在やダイマーの生成<sup>31)</sup>およびアニオンラジカル種<sup>32)</sup>等が提案されている。後重合反応におけるメタクリル酸メチル (MMA)-スチレン共重合曲線の解析等からラジカル反応であることは確実視されているものの、特異現象をすべて包括する様な透徹理論なるものは確立されていないのが現状である。

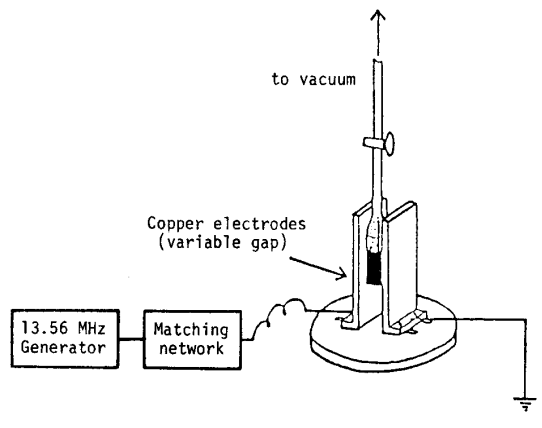


Fig. 2. Apparatus for plasma-initiated polymerization.

## 5. プラズマ開始重合の重合機構

### a. 極超薄膜性プラズマ重合膜によって誘起されるビニルモノマーの重合反応

筆者らは、先にメタクリレート系モノマーにおいて、そのプラズマ開始重合活性に大きな差異があり、特に MMA が高効率で重合する実験事実等に着目し、種々のビニルモノマーの質量スペクトルの解析比較等から、MMA の高い重合活性はプラズマ照射によってアリル型ラジカルが発生し易いことに起因していることを提案した。<sup>33)</sup> さらに、分子軌道法によるビニルモノマーと種々のラジカル種との反応性差異の計算結果から、ビニルラジカルなども含め不飽和炭化水素系ラジカル種はいずれもメタクリレート系やアクリレート系のビニルモノマーに対して類似の反応性を持つことが示唆された。<sup>34)</sup> 事実、気相中電子衝撃によってそれらのラジカル種を有効に発生する数多くの非ビニルモノマー系の低分子量有機化合物を、質量スペクトルから推測、選択し、それらの化合物（例えば、イソ酪酸メチル〔MIB〕、4-メチル-1-ペンテン〔MP〕、1,5-ヘキサジエン〔HD〕、プロペン四量体〔PT〕等）のプラズマガスをビニルモノマーと接触させることによる重合法が、プラズマ開始重合が不活性であったビニルモノマーも含め、首尾良く進行した。<sup>35)</sup> しかしながら、長時間の後重合を可能にする長寿命性重合開始活性種がなぜ、どの様に存在するかという問題点は依然として不明のままであった。

そこで、それら重合開始活性種の存在域に関して検討を加えた。すなわち、一実験として、Fig. 3 に示す様に50ml

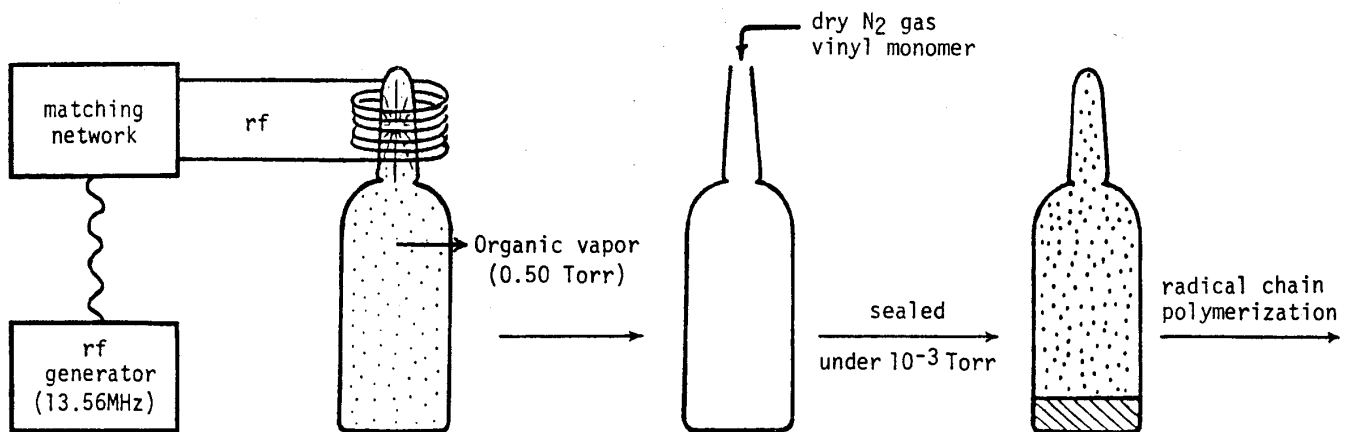


Fig. 3. Schematic representation for the polymerization induced by plasma-driven ultrathin film.

Table 1. Polymerization of MMA induced by various organic plasma-driven ultrathin film

Organic vapors for plasmolysis	Propagation period (hr)	Yield (%)	Initial rate of conversion $R_p$ (M/1 · sec)
Methyl isobutyrate(MIB)	41	6.7	$4.28 \times 10^{-6}$
Methyl methacrylate(MMA)	21	5.9	$7.29 \times 10^{-6}$
4-Methyl-1-pentene(MP)	21	5.2	$6.47 \times 10^{-6}$
Propen tetramer(PT)	30	4.0	$3.48 \times 10^{-6}$
(blank)	24	trace	

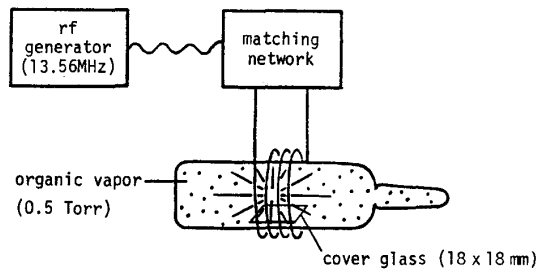
Plasma generation ; 50W, 60s : Postpolymerization temperature ; 65°C

アンプル中で種々の有機プラズマを短時間発生させ (13.56MHz の高周波電源装置を用いた誘導結合方式 50W, 60 sec), 所定の時間放置後開封し内部ガスを除去した後, 新たに所定量のビニルモノマー (MMA) を減圧封入し重合反応を試みた。その結果, Table 1 に示される様に, いずれも重合は首尾よく進行することが示され, 長寿命性の重合開始活性種はビニルモノマー凝縮相外に存在し, プラズマ照射ガラス表面が後重合に重要な役割を持つことが明らかになった。この事実は, 明らかにプラズマ照射時のモノマー自身や有機プラズマガスの存在も重合活性に必ずしも不可欠でないことを示している。<sup>36,37)</sup>

#### b. 短時間有機プラズマ照射ガラス表面の改質特性

上述の様に, プラズマ開始重合におけるプラズマ照射ガラス表面の重要性に鑑みて, 種々の有機気体の短時間プラズマ照射ガラスの表面特性を, ESR, SEM, XPS, 接触角, 表面電気伝導度等の物理的測定手段によって検討した。測定に付した検体用ガラスは, Fig. 4 に示す様に, アンプル型のプラズマ発生用容器内にカバーガラスを所定のプラズマ照射有機気体とともに減圧封入し類似の条件下で, プラズマ処理した。ESR 測定においては, 硬質 (Pyrex), 中性, 軟質ガラス細管を用いて, 上記と同様に処理した。

この様にして得られた有機プラズマ照射ガラス検体の ESR スペクトルは, 無機プラズマ照射ガラスのそれとほとんど差異がなく, プラズマ発光によって生じたガラス構成成分の常磁性中心のみを示し, 3300G 付近の鮮鋭度がわずかに異なっているに過ぎなかった。また, SEM 写真においても, 有機および無機プラズマ照射ともにプラズマ未処理ガラスと比較して観察可能な変化は認められなかった。



Plasma conditions; 50 W, 60 sec.

Fig. 4. Schematic representation for preparation of plasma-exposed glass sample.

しかしながら、XPS 測定結果は明らかに有機プラズマ照射においては大きな変化を示した。Table 2 に、種々のプラズマ照射ガラスの XPS 測定結果を炭素 (1s)、酸素 (1s)、珪素 (2p) の強度比によって示した。Table 2 から明らかな様に無機プラズマ照射によっては、未処理ガラス表面と大差がないが、有機プラズマ照射においては、炭素の相対強度の増大とガラス構成元素の珪素の著しい低下が示され、ガラス表面が被膜されていることを強く示唆した。

また、Table 3 に種々のプラズマ処理ガラスの、水、エチレングリコール、トルエンに対する接触角の測定結果を示した（カッコ内の値は、ジメチルシラン処理ガラスを用いてプラズマ処理した測定値）。Table 3 から明らかな様に、トルエンについては、いずれもblankと差がないことが示されたが、ヒドロキシル基をもつ水及びエチレングリコールに対しては、無機プラズマ照射ガラスでは濡れ性が良くなり、有機プラズマ照射ガラスでは顕著に濡れ性が

Table 2. Relative atomic intensity<sup>a</sup> of XPS spectra on various plasma-treated glasses

plasma source	C(1s)/O(1s)	O(1s)/Si(2p)	C(1s)/Si(2p)
inorganic plasma			
He	0.29	2.21	0.63
N <sub>2</sub>	0.21	4.82	1.96
O <sub>2</sub>	0.18	2.05	0.36
blank	0.39	2.02	0.80
organic plasma			
MIB <sup>b</sup>	5.09	3.91	19.91
MP <sup>c</sup>	35.79	9.29	332.35
CH <sup>d</sup>	66.43	∞ <sup>e</sup>	∞ <sup>e</sup>

<sup>a</sup> The relative atomic sensitivity was considered to be 0.817 for Si(2p), 1.00 for C(1s) and 2.93 for O(1s).<sup>38)</sup>

<sup>b</sup> Methyl isobutyrate.

<sup>c</sup> 4-Methylpent-1-ene.

<sup>d</sup> Cyclohexane.

<sup>e</sup> Si(2p) peak was negligible.

Table 3. Contact angle of plasma-treated glass<sup>a</sup>

plasma treatment	cos $\theta$		
	water	ethylene glycol	toluene
blank	0.93 (-0.12)	0.93 (0.05)	1.00 (0.86)
N <sub>2</sub>	1.00 (1.00)	1.00 (1.00)	0.99 (1.00)
O <sub>2</sub>	1.00 (1.00)	1.00 (1.00)	1.00 (1.00)
MIB	0.00 (-0.10)	0.34 (0.28)	1.00 (1.00)
CH	0.00 (0.00)	0.38 (0.39)	1.00 (1.00)
MAc	0.21	0.57	1.00
MIB → N <sub>2</sub>	0.98	0.98	1.00
MIB → O <sub>2</sub>	1.00	1.00	1.00
CH → N <sub>2</sub>	0.76	1.00	1.00
CH → O <sub>2</sub>	1.00	1.00	1.00
MIB → washed with benzene <sup>a</sup>	0.68 (-0.07)	0.80 (0.24)	1.00 (0.91)
CH → washed with benzene <sup>a</sup>	0.20 (-0.01)	0.36 (0.41)	1.00 (1.00)

<sup>a</sup> The values in parentheses are for the DMCS-precoated glass.

<sup>b</sup> Washed for 2h at 60°C and dried.

悪くなっていることが示された。また、表面電気伝導度の測定においても無機プラズマと有機プラズマ照射ガラス表面においては大きな差異が観測された。

以上の様に、密封系短時間の有機プラズマ照射によって、目視のみならず、SEM 写真でも観察されない様な極超薄膜がほとんど瞬時に生成している事が確認された。<sup>39,40)</sup> したがって、プラズマ極超薄膜を生成させ、その後新たにビニルモノマーを封入すれば、適時重合反応を開始させることが可能であり、筆者らは本重合法を新プラズマ開始重合と称した。

### c. スピントラッピング法

前項で述べた様に、有機と無機プラズマ照射ガラスにおいてその ESR スペクトルの分光学的手段によってはほとんど差異が認められず、プラズマ開始重合法と類似のプラズマ発生条件下におけるガラス表面に捕捉された、重合開始活性ラジカル種の ESR スペクトルによる検出は困難であったことから、Fig. 5 の様な方法に従い、phenyl-*t*-butylnitron (PBN) を用いたスピントラッピング法による化学的手段によって、そのラジカル反応性を検討した。一般に、スピントラッピング法は、<sup>41)</sup> 短寿命ラジカルの捕捉検出および同定に用いられる方法であり、PBN (1)はEq. 1 の様にラジカル種 R $\cdot$  と反応して熱的に安定なニトロキシドのスピントラッピング付加物(2)を与える。<sup>42)</sup>

Fig. 6 は MIB プラズマ照射アンプルを、PBN のベンゼン溶液と反応させた時に得られる PBN スピントラッピング付加物の ESR スペクトルを示したものである。超微細構造の値等からこのスペクトルは典型的な炭素中心ラジカルのスピントラッピング付加物である。この種のスペクトルは、その他多くの有機気体のプラズマ照射アンプル中での反応においても認められたが、その生成挙動は、一週間以上の長時間に亙りスピントラッピング付加物の生成が認められ、活性ラジカル種は非常に徐放



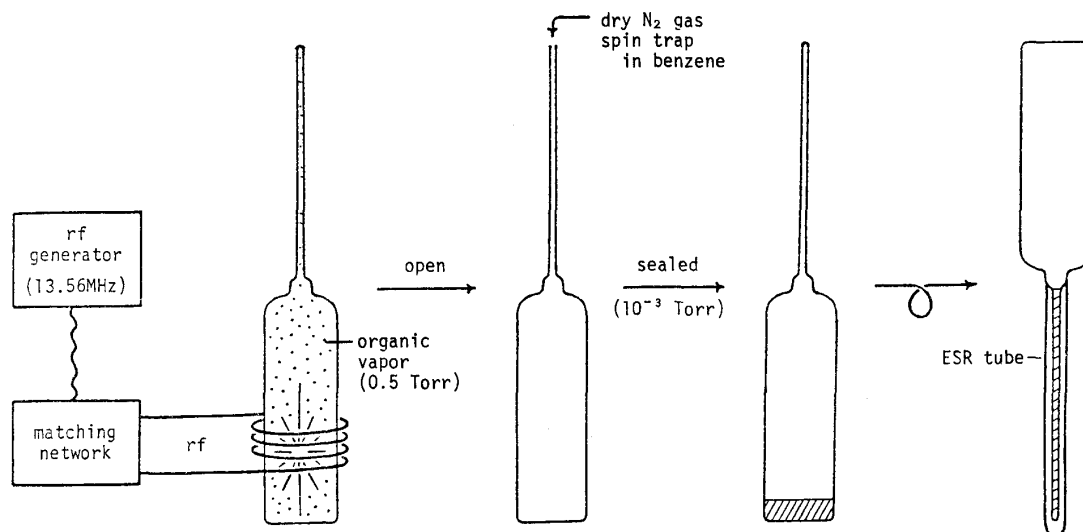
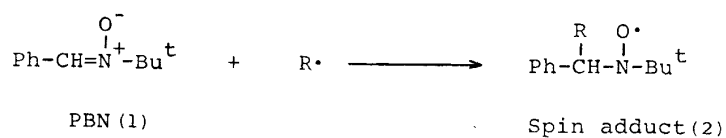


Fig. 5. Schematic representation for ESR spectral measurements of the spin adduct.



Eq. 1

的であると同時にプラズマ照射有機気体の構造や反応溶媒にも強く依存し、有効にスピン付加物を与えるプラズマ照射有機気体の化学構造的特徴を見ると、分子量が比較的大きいか、あるいは、環状の炭化水素系化合物、また、それを含めそれ自身二重結合を有するプラズマ分解種を生成し易いものであること等が認められた。<sup>39-43)</sup>

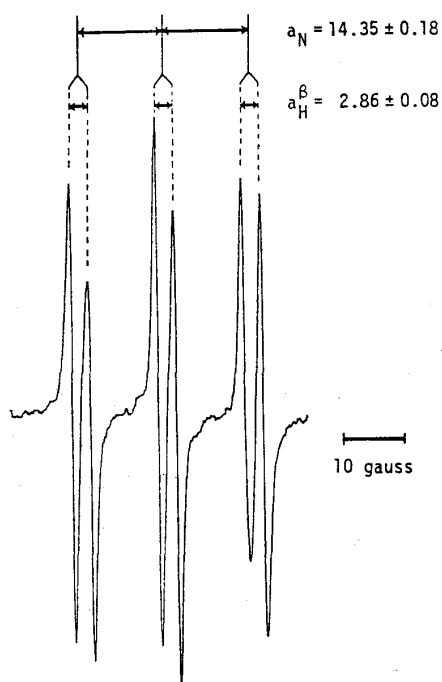
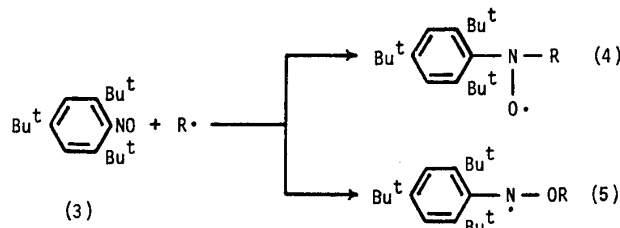


Fig. 6. ESR spectrum of the PBN spin adduct obtained in an MIB plasma-exposed glass ampule.

これらの構造的特徴は、プラズマ重合薄膜生成速度の構造依存性ともよく対応しており、重合薄膜生成がスピン付加物の生成に必要な条件であるが、その生成速度差は使用する溶媒の膜に対する溶解性や膨潤性等の物理的諸性質の差異に帰因しているものと考えられる。さらに、プラズマ照射有機気体として MIB を取り上げ、この反応の初期過程の PBN 濃度、プラズマ照射出力・時間、および有機気体の封入圧力の依存性等について速度論的に検討した。その結果、スピン付加物の生成は有機気体の封入圧力に大きく依存し(0.82次)、かつ反応時間の平方根に一次であったこと等から、この反応の律速段階はプラズマ重合薄膜から反応性に富むラジカル種が拡散律速下に遊離してくる段階であろうと考えられる。この様に、PBN スピントラッピング法により、極超薄膜のラジカル反応性に関する多くの知見が得られたが、捕捉ラジカル種の構造特性に関する知見を得るには至らなかった。<sup>43)</sup>

ところで、2,4,6-tri-*t*-butylnitrosobenzene (BNB) (3) は、Eq. 2 の様に、捕捉ラジカルが一級炭素中心ラジカルの場合にはニトロキンド(4)を、三級ラジカルの場合には N-アルコキシアニリノラジカル(5)を、また、二級ラジカルの場合にはその両者のスピン付加物を生成することが報告されている。<sup>44)</sup> そこで、この反応特性を利用して、遊離ラジカル種の構造検索を BNB スピントラッピング法によって検討した。



Eq. 2

Fig. 7 に、トルエン (A)、MMA (B) 及びスチレン (C) をプラズマ照射有機気体としたときに得られる BNB スピン付加物の ESR スペクトルを例示した。スペクトル (A)、(B) は比較的類似性を持ち、三級ラジカルによるスピン付加物 (5) が圧倒的であることが示唆される。又、類似のスペクトルは、その他多くの炭化水素由来のものからも得られ

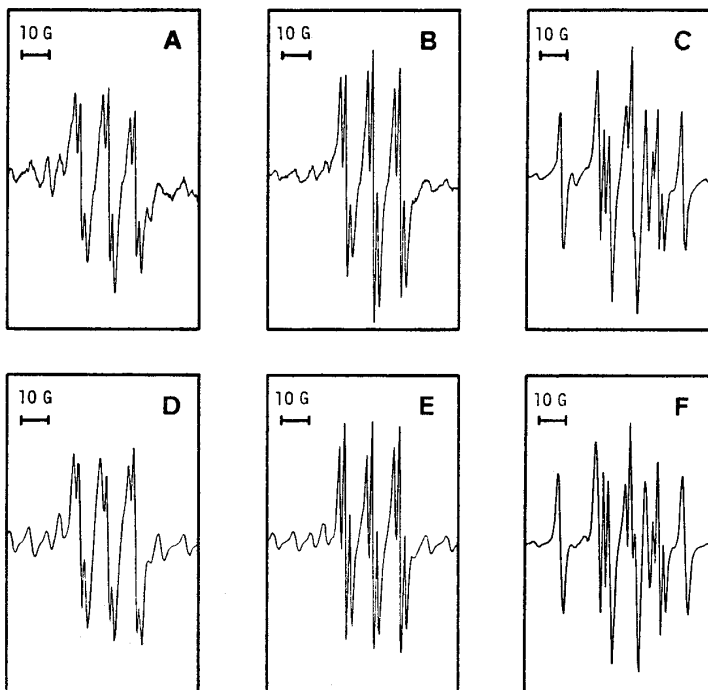


Fig. 7. ESR spectra of the BNB spin adduct obtained from toluene-(A), methyl methacrylate-(B) and styrene-derived ultrathin film (C), together with the corresponding simulated spectra (D), (E) and (F).

たが、スペクトル (C) はそれらのものとは異なり、より複雑であることがわかる。しかしながら、三級から一級までの三種類のスピ付加物のローレンツ関数を用いたシミュレーションスペクトルからスピ数比 (モル比) 7 : 7 : 1 の割合で合成して得られたシミュレーションスペクトル (F) は、実測スペクトル (C) とほぼ一致した。この様に、薄膜から遊離するラジカル種の部分構造とその比率が明らかとなり、遊離ラジカル種は多様であることが確認された。一方、スペクトル (C) を反応初期 (4 時間) に得られたスペクトルと比較すると、明らかにスペクトルパターンが異なり、ニトロキシド (4) の存在比が大きい。すなわち、二級、三級ラジカル種の徐放性がより高い事を示している。これらの事実は、例えば、スチレンの構造において一～三級のラジカル種発生に対応する二～四級の炭素原子は 1 : 6 : 1 の割合で存在する事を考えてみると、プラズマ照射によって、水素原子の脱離も進行し、三級ラジカル種源が著しく増加している事がわかり、一般的なプラズマ重合膜の生成過程と構造的特徴との明らかな対応が見られた。<sup>45)</sup> この様に、プラズマ重合薄膜から遊離するラジカル種の構造に関する知見が初めて得られた。

#### 6. 極超薄膜性プラズマ重合膜のラジカル種の固定化と放出機構

反磁性のプラズマ極超薄膜がスピ付加物を与えたり、ビニルモノマーの重合開始触媒機能を有する事実は、どの様に説明されるであろうか。これは、極超薄膜のある特別の構造的特徴に由来するなんらかの方法によって、活性ラジカル種が固定化されている結果であろうが、筆者はプラズマ重合膜生成の初期過程で生成する未発達の極超薄膜中にはプラズマ反応の特殊性 (気相中のプラズマ分解種からの直接固体表面への乾式成膜) のため、気相分子構造を一部保持することによって、構造的最適化が抑制された不安定な化学結合の導入が余儀なくされることに由来していると考えた。すなわち、Fig. 8 は、プラズマ重合膜の生成過程の大まかな模式図を段階的に示したものであるが、電場の印加によって加速された電子が分子や原子と衝突して、中性ラジカルや正負のイオンが発生し、プラズマを形成する (Stage 1)。しかしながら、イオン種は遠距離相互作用が可能のため、逐次、新しいフラグメントへ再結合し、中性ラジカル種の濃度が高い状態となる (Stage 2)。そして、それらが固体表面に堆積して結合し、薄膜を生成していく (Stage 3)。さらに反応が進行すると、溶媒に一部可溶な "soft film" (Stage 4) や、最終的には、溶媒に不溶・不融のいわゆるプラズマ重合膜 "hard film" を生成する (Stage 5)。

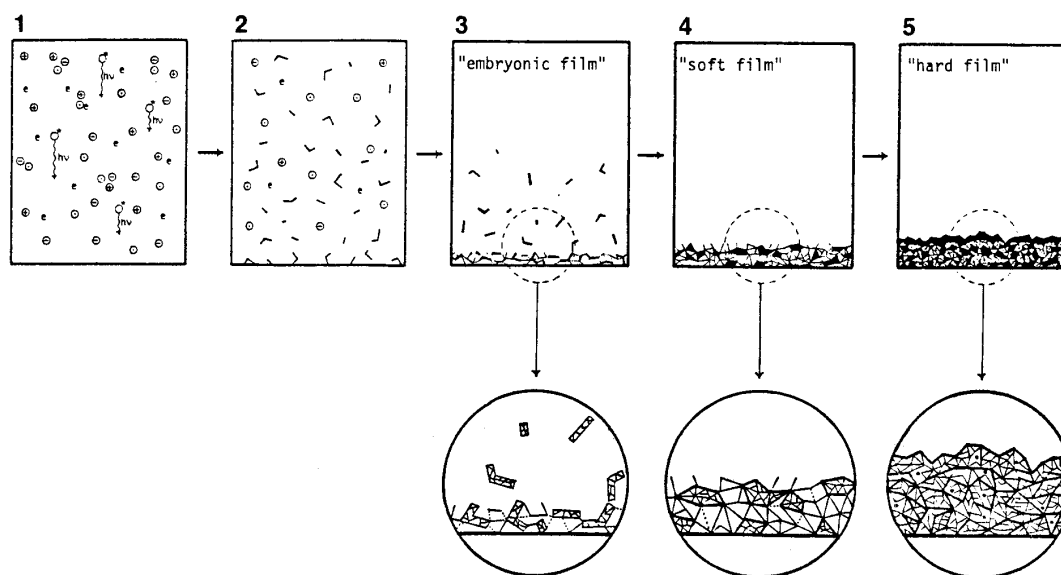


Fig. 8. Illustration for growth of plasma-polymerized film.

この様なプラズマ反応に独特な重合膜生成の代表的過程を化学反応的に考察すると、Fig. 9 示す様に、プラズマ中では、主に、電子衝撃によってラジカルが生成し (Eq. (1)), それらは再結合 (Eq. (2), (3), (4)) してプラズマ分解種や薄膜が生成する。さらに、引き続いて水素原子の引き抜き反応等 (Eq. (5), (6)) による再結合、架橋反応が薄膜表面で起こる。この様な反応を経て、気相中のプラズマ分解種から直接固体表面に薄膜が生成するため、生成する薄膜は、一部気相中の構造を保持したままで膜形成にあずかり、 $C_{sp2} \rightarrow C_{sp3}$  間の軌道再混成が抑制された炭素中心に由来する、高度に歪みを持つ結合部位を含まれるようになるものと考えられる。

そこで、炭素-炭素  $\sigma$ -結合生成における軌道再混成禁止による影響を、二つのメチルラジカル ( $C_{sp2}$ ) を無限遠から近づけ、エタン ( $C_{sp3}-C_{sp3}$ ) を生成させる簡単なモデル過程を考え、UMINDO/3 法を用いた分子軌道計算によって見積ると、Fig. 10 に示した様な結果が得られた。すなわち、一つの軌道再混成禁止は、約 34kcal/mol もの大きな不安定化を生じ、かつその C-C 結合の結合次数 (Population Analysis) も、小さくなることわかる。

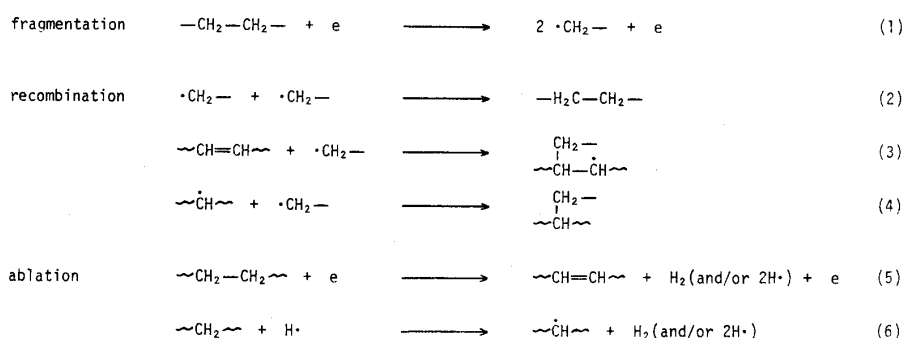


Fig. 9. Representative reaction scheme for plasma-polymerization.

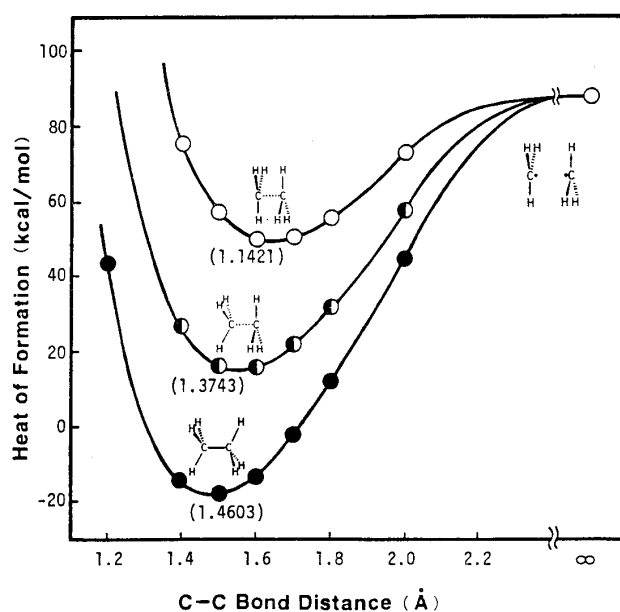


Fig. 10. Effect of orbital-hybridization on the ethane formation from two methyl radicals at various C-C bond distances calculated by the UMINDO/3 method.

—○—;  $C_{sp2}-C_{sp2}$ , —◐—;  $C_{sp3}-C_{sp2}$  —●—;  $C_{sp3}-C_{sp3}$ .  
The number in parentheses is Atomic Bond Population at each of optimal C-C bond distance.

この様な不安定 C-C 結合の存在とその結合切断の容易さのために、極超薄膜が溶媒に溶解あるいは膨潤するにしがたがって、ほぼ拡散律速で活性ラジカルが徐々に放出されて来るものと思われる。<sup>46)</sup> 最近、筆者らはこの様な提案機構を支持する一つの実験結果を得ている。すなわち、極超薄膜に対して超音波や極短時間のヘリウムプラズマ照射などを二次的に作用させ、ビニルモノマーの重合反応に対する影響を検討した結果、いずれも反応速度の増大を認めた。この様な効果は、プラズマ重合薄膜に特有のものであり、通常の直鎖状高分子の薄膜に対しては認められなかった。<sup>47)</sup> この様に、極超薄膜は、視点を変えればプラズマ高分子マトリックスに包接された、新しいタイプのラジカル固定化膜と考えることが出来る。

Fig. 11 は、以上の考察を基に、極超薄膜性プラズマ重合膜による重合原理を、通常のラジカル開始剤を用いる重合反応と比較して図式化したものである。

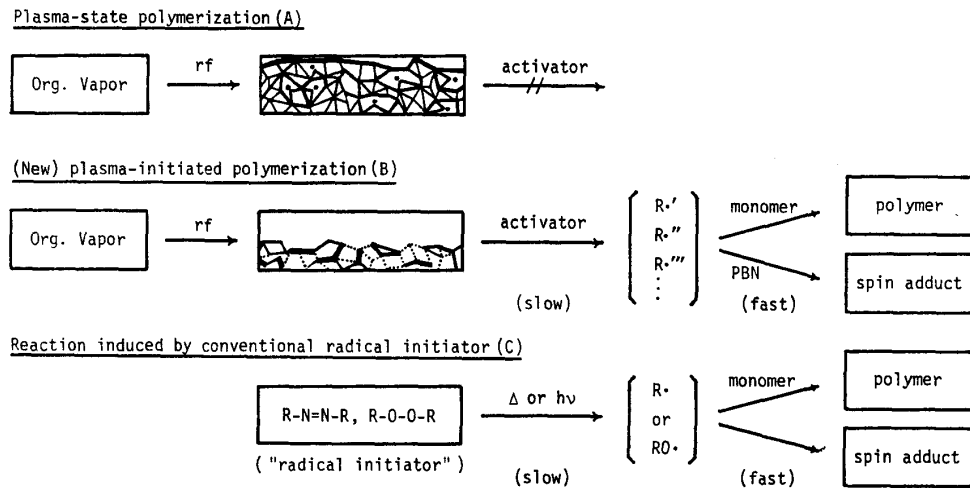


Fig. 11. Illustration of (new) plasma-initiated polymerization (B) in comparison with plasma-state polymerization (A) and the reaction induced by a conventional radical initiator (C).

## 7. 結 び

有機プラズマ反応の初期過程で生成する未発達の極超薄膜は、通常のプラズマ重合膜と多くの点で異なっており、ESR によって常磁性中心は観測されず、かつ溶媒によって容易に崩壊し、ある種の有機気体から生成する極超薄膜は、溶媒などの作用により活性ラジカル種を徐放的に放出するため、長時間に亙りスピン付加物を生成し、かつ、ビニルモノマーの重合開始触媒機能を有する等の特異性が示された。すなわち、使用する溶媒は、活性ラジカル種を極超薄膜から遊離させ、持続的な後重合等を可能にする“賦活剤”としての役割を果たしていると結論づけられる。したがって、新プラズマ開始重合においては、その反応は極超薄膜特性と“賦活剤”として使用する溶媒（バルク重合においては液体モノマー自身）によって支配され、その組み合わせ選択が重合の成否の鍵となる。この様な考えによって、プラズマ開始重合における特異的な溶媒効果やビニルモノマー選択性も含め、すべての未解決の点を首尾よく説明出来る。また、プラズマ開始加溶媒重合（固体ビニルモノマーを短時間プラズマ照射し、随時溶媒を加えれば後重合が開始される。）<sup>48)</sup>も、気相-固相の界面に類似の極超薄膜が形成され、溶媒を加えることによって活性ラジカル種が遊離し始める結果と説明されよう。さらに興味深いことは、最近、筆者らは含窒素系有機気体の短時間プラズマ照射においては含窒素極超薄膜が生成するが、本極超薄膜はビニルモノマーの重合開始触媒機能をほとんど示さず、窒素由来の塩基性部位が溶媒によって容易に溶出して来ることを見出した。この事実は、高エネルギープラズマ電子

による直接還元とされている“プラズマ還元反応”<sup>49-51)</sup>もDMFの様な含窒素溶媒中のみで特異的に進行する事を考える時、気相DMFの短時間プラズマ照射によって生成する含窒素極超薄膜から溶出する窒素塩基物によって誘起される“塩基触媒反応”と考えることが出来る。<sup>52,53)</sup> 事実、現在まで報告されている“プラズマ還元”を示す化合物は有機・無機化合物を問わず、すべて微量の塩基と反応し、その電子スペクトルの変化を示す化合物群であることから支持されよう。

以上の様に、プラズマ開始重合はプラズマ重合と比較してそのプラズマ発生条件、重合反応条件、および生成高分子特性も当然ながら大きく異なるために、現象的に異質の反応と見なされ、重合機構上の相互関係等は論じられたことがなく、プラズマ開始重合反応の特異現象として多くの問題点が挙げられてきた。しかしながら、プラズマ開始重合はプラズマ化学を用いる高分子合成の有用な新技術であるが、プラズマ化学反応論的には本稿で紹介した新プラズマ開始重合の重合原理からもわかる様に、それらはすべてプラズマ重合によって生成するプラズマ重合膜特性の差異に由来し、プラズマ重合と同一線上の反応として考えることが出来るということが筆者の見解であり、反応機構の解明などの基礎研究によってプラズマ開始重合における複雑繁鎖な特異現象にも統一性ある解釈を提供出来たものと考えている。

#### 引用文献

- 1) M. Hudis, "Techniques and Application of Plasma Chemistry", ed. J. R. Hollahan and A. T. Bell, John Wiley, New York (1974) pp. 113-147, pp. 177-213.
- 2) H. Yasuda, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **108**, 37, (1979).
- 3) H. Yasuda, "Macromolecular Reviews", John Wiley, New York (1981), Vol. 16.
- 4) 野村興雄編著「プラズマ化学」日本工業新聞社 (1983).
- 5) 穂積啓一郎編著「低温プラズマ化学」南江堂 (1976).
- 6) 筏 義人編著「高分子表面の基礎と応用, 上」化学同人, 177 (1986).
- 7) 長田義仁編著「プラズマ重合」東京化学同人 (1986).
- 8) 「改訂新版放電ハンドブック」電気学会放電ハンドブック出版委員会編, オーム書店 (1984).
- 9) 「プラズマ化学シンポジウム」資料 (日本工業新聞社) (1985).
- 10) 田中 昭「生化学」**55**, 1212 (1983).
- 11) A. F. Stancell and A. T. Spencer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1505 (1972).
- 12) 寺田一郎, 梶山千里, 原口俊幸, 日化, **1985**, 1899.
- 13) M. Yamamoto, J. Sakata and M. Hirai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2981 (1984).
- 14) H. Yasuda and C. E. Lamaze, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 201 (1973).
- 15) J. R. Hollahan and T. Wydeven, *Science*, **179**, 500 (1973).
- 16) H. Yasuda, H. C. Marsh and T. Tsai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2157 (1975).
- 17) H. Yasuda and H. C. Marsh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2981 (1975).
- 18) N. Morosoff, B. Hill, H. Yasuda, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **19**, 549 (1978)
- 19) 穂積啓一郎, 北村桂介, 真野秀幸, 日化, **1984**, 1567.
- 20) Y. Yamamoto, S. Oka and K. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 441 (1982),  
S. Oka, Y. Yamamoto and K. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3496 (1982).

- 21) K. K. Colter, A. T. Bell and M. Shen, *Biomater. Med. Devices, Artif. Organs*, **5**, 13 (1977).
- 22) 穂積啓一郎, 北村桂介, 北出達也, 日化, **1984**, 1558.
- 23) K. Hozumi, K. Kitamura, T. Kitade and S. Iwagami, *Microchem. J.*, **28**, 215 (1983).
- 24) 北出達也, 穂積啓一郎, 北村桂介, 薬誌, **103**, 719 (1983).
- 25) Y. Osada, Y. Iino and Y. Iriyama, *Chem. Lett.*, **1982**, 171.
- 26) 長田義仁, 高瀬三男, 日化, **1983**, 439.
- 27) Y. Osada, M. Shen and A. T. Bell, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 669 (1978).
- 28) Y. Osada, M. Hashidzume, E. Tsuchida and A. T. Bell, *Nature (London)*, **286**, 693 (1980).
- 29) 長田義仁, 入山 裕, 橋爪正文, 高分子論文集, **38**, 635 (1981).
- 30) C. I. Simionescu, B. Simionescu, M. Leanca and C. Ananiescu, *Polym. Bull.*, **5**, 61 (1981).
- 31) D. R. Johnson, Y. Osada, A. T. Bell and M. Shen, *Macromolecules*, **14**, 118 (1981).
- 32) 長田義仁, 本田克典, 有合化, **44**, 443 (1984).
- 33) M. Kuzuya, K. Kamiya, T. Kawaguchi and T. Okuda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 509 (1983).
- 34) 葛谷昌之, 大居稔弥, 河口 徹, 奥田高千代, 電気化学合同秋期大会講演要旨集, **62** (1983).
- 35) M. Kuzuya, T. Kawaguchi, T. Daikyo and T. Okuda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 515 (1983).
- 36) M. Kuzuya, T. Kawaguchi, S. Mizutani and T. Okuda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 69 (1985).
- 37) M. Kuzuya, T. Kawaguchi, Y. Yanagihara, S. Nakai and T. Okuda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 707 (1986).
- 38) C. D. Wagner, *Anal. Chem.*, **44**, 1050 (1972).
- 39) 葛谷昌之, 河口 徹, 柳原泰吉, 奥田高千代, 日化 (論文特集「表面・界面の機能化」), **1985**, 1007.
- 40) M. Kuzuya, T. Kawaguchi, M. Nakanishi and T. Okuda, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **82**, 1441 (1986).
- 41) E. G. Janzen and B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5909 (1968).
- 42) E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 31 (1971).
- 43) M. Kuzuya, S. Nakai, T. Okuda, T. Kawaguchi and Y. Yanagihara, *J. Chem. Soc Faraday Trans. I*, **83**, 1579 (1987).
- 44) S. Terabe and R. Konaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1973**, 369.
- 45) M. Kuzuya, S. Nakai and A. Ito, *Chem. Lett.*, **1987**, 1083.
- 46) M. Kuzuya, M. Nakanishi and S. Nakai, *Chem. Lett.*, **1986**, 1985.
- 47) M. Kuzuya, M. Nakanishi, Y. Yanagihara and T. Okuda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, in press.
- 48) Y. Osada and A. Mizumoto, *Macromolecules*, **18**, 302 (1985).
- 49) Y. Osada and Y. Iriyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2925 (1982).
- 50) Y. Osada and Y. Iriyama, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5951 (1984).
- 51) 長田義仁, 本田克典, 高瀬三男, 日化, **1984**, 1693.
- 52) M. Kuzuya, Proceedings of the ISPC-8 Pre-Symposium (Tokyo), **1986**, 35.
- 53) M. Kuzuya, S. Mizutani, T. Okuda, K. Kamiya and Y. Yanagihara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1812.