

ポリマーのグラフト化による C₆₀ フラーレンの機能化

若 井 博 幸*

Functionalization of C₆₀ fullerene by grafting of polymers

by Hiroyuki WAKAI

C₆₀ フラーレン (以下 C₆₀) は、電子受容性・ラジカル捕捉性・生理活性などバラエティに富んだ優れた特性を持つほか、誘導体化すると超伝導性や強磁性など単体には無い性質が発現するなどの特徴を有することから近年注目を集めている。しかしながら芳香族系溶媒にわずかに溶解するだけで、多くの汎用な溶媒に対しては極めて難溶であり、水、THF、及びメタノールなどの極性溶媒には全く溶解しないという欠点を有している。さらに、C₆₀ は現在添加剤として一部の商品で利用されているが、分子が常温で面心立方格子の結晶構造をとり凝集するため分散性が悪く問題となっている。

したがって、こうした点が C₆₀ を広範な分野で、大量使用の際の障害となっている。C₆₀ へポリマーをグラフト化すると各種溶媒に対する溶解性や樹脂中の分散性が改善され、加工性が向上し、グラフト化したポリマーの物性の向上し、さらに新しい機能の発現が期待できる。

この様な背景のもと、本論文では C₆₀ への各種ポリマーの簡便なグラフト化について検討し、得られたポリマーグラフト化 C₆₀ の性質についてまとめたものであり、以下の 6 章から構成されている。

第 1 章では、本研究の背景および本研究の目的と意義について述べ、最後に各章の構成内容について説明した。

第 2 章では、ポリスチレングラフト化 C₆₀ (PSt-grafted C₆₀) の合成とその性質について検討した。C₆₀

骨格に重合開始基であるペルオキシエステル基 (POE 基) を導入し、導入した POE 基を開始剤に用いるスチレンのラジカルグラフト重合を行なった (grafting from 法)。1,1'-ビス (t-ブチルジオキシシクロヘキサン) (BDOC) は 2 段階の熱分解をすることが知られており、本研究室では、カーボンブラックやカーボンナノチューブへの POE 基の導入と導入した POE 基を開始剤に用いる各種ポリマーのグラフト化について報告している。

そこで、本研究ではこの技術を C₆₀ へ応用し、新規かつ簡便に PSt-grafted C₆₀ を合成することに成功した。さらに、PSt のグラフト化により、C₆₀ の PSt の良溶媒や PSt マトリックス中への溶解性や分散性が著しく向上すること、さらに C₆₀ へのグラフト化が PSt の耐熱性の改善に寄与していることを明らかにした。

第 3 章では、ポリエチレンオキサイド (PEO) グラフト化 C₆₀ (C₆₀-PEO) の合成とその性質について検討した。PEO 含有マクロアゾ開始剤 (Azo-(PEO)₂) の熱分解によって発生する PEO ラジカルを C₆₀ に捕捉させると (grafting onto 法), Azo-(PEO2000)₂ (PEO unit の分子量 Mn2000) との反応系からは、PEO 鎖が 2 本グラフト化した 2 付加体 C₆₀-(PEO2000)₂ のみが生成し、PEO 鎖のグラフト位置が C₆₀ の六員環の 1,4 位であることを明らかにした。これに対して Azo-(PEO5550)₂ (PEO unit の分子量 Mn550) との反応系からは、2 付加体 C₆₀-(PEO550)₂ と 4 付加体 C₆₀-

*新潟大学自然科学研究科

現在 新潟県立直江津高等学校

[新潟大学博士 (工学) 平成 21 年 3 月 23 日授与]

(PEO550)₄の両方が生成することを明らかにした。

このように、反応条件を制御することによって、簡便にグラフトする PEO 鎖の本数や構造を制御した C₆₀を合成することに成功した。PEG のグラフト化により、C₆₀の水、THF、及びメタノールなど親水性の極性溶媒に対する溶解性が未処理の C₆₀と比較して著しく改善され、各溶媒 1 mL 当たり少なくとも 100mg 以上溶解することを明らかにした。さらに、Azo-(PEO)₂の熱分解開始温度が C₆₀にグラフト化することによって 100°C 以上向上し熱安定性が劇的に改善できることを見出した。

第 4 章では、grafting onto 法と grafting from 法を利用し、PSt 鎖と PEO 鎖の両方をグラフト化した C₆₀ (PSt-grafted C₆₀-(PEO)₂) の合成について検討した。第 3 章 (grafting onto 法) で合成した C₆₀-(PEO2000)₂ を、第 2 章 (grafting from 法) で用いた BDOC で処理することによって、C₆₀-(PEO)₂の C₆₀骨格上へ POE 基を導入した。次いで、導入した POE 基を開始剤に用いて St をラジカルグラフト重合し、疎水性の PSt 鎖と親水性の PEO 鎖の両方が直接 C₆₀骨格にグラフト化した、新規ポリマーグラフト化 C₆₀の合成に成功した。得られた PSt-grafted C₆₀-(PEO)₂は未処理のフラーレンと比較して溶解性、分散性、耐熱性が改善できた。

第 5 章では、C₆₀を架橋点に持つ新規 PEG ゲルが創製について検討した。ゲルの合成には、第 3 章で用

いた Azo-(PEO)₂とは異なる構造を有するポリエチレングリコール (PEG) 含有マクロアゾ開始剤 ((Azo-PEG)_n) と C₆₀との反応を利用した。

すなわち、Azo-(PEO)₂の熱分解によって発生するラジカルがモノラジカルであるのに対し、(Azo-PEG)_nから発生するラジカルはバイラジカルを発生する可能性がある。(Azo-PEG)_nの熱分解で発生するバイラジカルを C₆₀に捕捉させることにより、C₆₀を架橋点に持つ新規 PEG ゲルを極めて簡便な方法で創製することに成功した。新規 PEG ゲルの生成最適条件は、仕込モル比 PEG : C₆₀ = 5:1、溶媒中の C₆₀濃度が 3.5mmol/L、反応温度と時間が 70°C、24 時間であること、作成したゲルの膨潤度が貧溶媒中では 1、良溶媒中では膨潤度 5.1-6.7 であること、膨潤したゲルの破壊強度が PEG の仕込比の増加に伴って低下すること、さらにはゲルの耐熱性が (Azo-PEG)_nと比較して劇的に向上することを見出した。

第 6 章では、本論文の研究で得られた成果についてまとめ、今後期待される展望について述べた。

謝辞：本研究を遂行するにあたり、終始温かい御指導・御鞭撻を賜りました坪川紀夫教授に深く感謝申し上げます。また、青木俊樹教授、萩原久大教授、山内 健准教授には、本論文をまとめるにあたって、種々の御教授を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。