

溶媒を用いない乾式系およびイオン液体中における ナノ粒子表面へのポリマーのグラフト反応

上 田 純*

Grafting of Polymers onto Nanoparticle Surfaces in a Solvent-free Dry-system and in an Ionic Liquid

by Jun UEDA

シリカナノ粒子やカーボンブラックなどの無機ナノ粒子は優れた機械的、電気的特性を有することからナノテクノロジーを支える材料の一つとして各方面から注目されている。しかしながら、これらのナノ粒子は互いに強い凝集構造を取るため、高分子材料との複合系で利用する際、大きな障害となっている。

この様な問題を解決するために、ポリマーのグラフト化による無機ナノ粒子の表面修飾が行われている。ナノ粒子表面にポリマーを化学的に結合（グラフト）させると、粒子相互の凝集構造を容易に破壊でき、樹脂中や有機溶媒への分散性を大幅に改善することが可能であるばかりでなく、粒子表面へ多彩な機能を付与することができる。

しかしながら、溶液系におけるナノ粒子表面のグラフト反応においては、反応後、ポリマーグラフトナノ粒子を反応系から分離精製することが非常に煩雑で、しかも多量の廃液を生ずる。したがって、溶液系において、ポリマーグラフト化ナノ粒子の大量合成は極めて困難で、環境負荷が大きいと言う問題点があった。

そこで、本研究ではポリマーグラフト化ナノ粒子の大量合成を目的に、溶媒を用いない乾式系ならび

にイオン液体中におけるポリマーグラフト化ナノ粒子の合成について検討した。本論文は6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景とその意義について述べた。

第2章では、溶媒を用いない乾式系における重合開始基を導入したナノ粒子表面からのビニルモノマーのグラフト重合について検討した。また、その結果を従来手法である溶媒系と比較検討した。

その結果、溶媒を用いない乾式系で、アゾ基を導入したシリカナノ粒子を攪拌している系へビニルモノマーを噴霧すると、シリカ表面からビニルモノマーのラジカル重合が開始され、粒子表面へ対応するポリマーがグラフトすることが分かった。

また、この様な乾式系では溶媒系と比較して、非グラフトポリマーの生成を抑制できることを明らかにした。

さらに、乾式系においてもクロロスルフォニル基を導入したシリカとCuBrを組み合わせた系で、ビニルモノマーの原子移動重合（Atom transfer Radical Polymerization：ATRP）が開始され、対応するポリマーがグラフトしたシリカが得られることも見いだした。

*新潟大学自然科学研究科

現在 アドバンエンジ(株)

[新潟大学博士（工学）平成20年3月24日授与]

また、溶媒を用いない乾式系では反応終了後に系内を高真空に減圧することで容易に未反応モノマーを除去できるため、ポリマーグラフトナノ粒子の大量合成に適していることを指摘した。さらに、乾式系では廃液を大幅に削減できることから環境負荷の低減が可能であることも見いだした。

第3章では、乾式系におけるシリカナノ粒子表面への2-メチル-2-オキサゾリン (MeOZO) のカチオン開環グラフト重合について検討した。

その結果、ヨードプロピル基を導入したシリカの系に MeOZO を噴霧すると、粒子表面で MeOZO のカチオン開環重合が開始され、粒子表面へ対応するポリマーがグラフトすることが分かった。また、カチオン重合系においても乾式系では、溶媒系と比較して、非グラフトポリマーの生成を抑制できることを明らかにした。これは、乾式系では反応は粒子表面とモノマー蒸気の界面で起こるため成長種の連鎖移動反応が抑制されるためと考察した。

第4章では、イオン液体中におけるシリカナノ粒子表面へ導入した重合開始基からのビニルモノマーのラジカルグラフト重合について検討した。

その結果、イオン液体中においてもシリカナノ粒子表面へ導入した重合開始基からビニルモノマーのラジカルグラフト重合が開始され、シリカナノ粒子表面へ対応するポリマーがグラフトすることが分かった。また、イオン液体の系におけるグラフト重合の方が有機溶媒の系に比べて重合率及びグラフト率が共に大きくなることを見出した。また、イオン液体系と有機溶媒系でシリカ表面へグラフトしたポリマーの分子量を求めたところ、はほぼ同程度であることが分かった。したがって、イオン液体の系では有機溶媒の系に比べて5倍の本数のポリマーがグ

ラフトしていることが分かった。これはイオン液体中では粒子表面のラジカルが安定化し寿命が延びたため有機溶媒系に比べてより多くの表面ラジカルがグラフトに寄与できたためと推察した。

第5章では、カーボンブラックの存在下、開始剤を用いるビニルモノマーのラジカルグラフト重合に及ぼすイオン液体の影響について検討した。

その結果、トルエン中ではカーボンブラックは著しい重合遅延剤として作用するのに対し、イオン液体中ではカーボンブラックの重合遅延作用が大幅に緩和されることが分かった。

一方、粒子表面へのポリスチレンのグラフト率を比較すると、トルエン中ではカーボンブラック表面へのポリスチレンのグラフト率は非常に小さいのに対して、イオン液体中では高いグラフト率のポリスチレングラフトカーボンブラックが得られることが分かった。これは、トルエン中ではカーボンブラック表面へ分子量の小さなポリスチレンしかグラフトしないのに対して、イオン液体中では生長ポリマーラジカルの寿命が延びるため、高分子量の大きなポリマーが粒子表面へグラフトするためと推察した。

また、イオン液体を溶媒に用いた系では未反応モノマーは減圧により、容易に除去できるため、イオン液体の回収再利用が可能であることが分かった。

第6章では、本論文で得られた結果をまとめた。

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、田中真人教授、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。