

## ポリマーグラフト化ナノ粒子からの新規機能性 ハイブリッド材料の開発

坪 川 紀 夫

### Development of novel functional hybrids from polymer-grafted nanoparticles

by Norio TSUBOKAWA

高分子は単独で使用されることは少なく、多くの場合カーボンブラックやシリカなどのナノ粒子との複合系で使用されている。高分子中へ配合されたこれらのナノ粒子は様々な機能を発揮する。しかしながら、ナノ粒子は強力な凝集構造を取っており、高分子ハイブリッド材料の開発に当たって大きな障害となっている。

この様な背景のもと、坪川紀夫氏（以下受賞者）は、これらのナノ粒子表面へのポリマーのグラフト反応によるナノ粒子の分散性制御と機能性高分子材料の創製に関する独創的な研究を長年にわたり進めてきた。受賞者の研究の概要は次のとおりである。

#### 1. ナノ粒子表面のグラフト鎖の構造制御

受賞者は、デンドリマー合成法を巧みに利用することにより、シリカやカーボンブラック表面へ導入したアミノ基を開始核とする粒子表面からの多分岐ポリアミドアミンのグラフト反応に成功した。すなわち、粒子表面へ導入したアミノ基へのアクリル酸メチルのマイケル付加反応とエチレンジアミンによる末端アミノ化反応を繰り返すことにより、ナノ粒子表面から多分岐ポリアミドアミンを生長させる方法を確立した。さらに、ナノ粒子表面への多分岐ポリエステルや多分岐ポリホスファゼンポリマーのグラフト化にも成功した。なお、ここで得られるナノ粒子はグラフト鎖末端に非常に多くの官能基を有しており、生理活性物質、酵素、さらには機能物質の

固定化担体として利用されている。

#### 2. ナノカーボンのラジカル捕捉性を利用した簡便なグラフト反応の開拓

受賞者は、カーボンブラックなどの炭素材料が強力なラジカル捕捉剤として作用することを巧みに利用して、主鎖中にアゾ基を持つアゾポリマーやペルオキシ基を持つポリマーの熱分解で生成するポリマーラジカルをカーボンブラック表面で捕捉することによるグラフト化手法を確立した。なお、マクロアゾ開始剤は市販されているので、この様な手法によれば、容易に分散性を制御したポリマーグラフト化ナノカーボンを合成することができる。

#### 3. ナノカーボン表面とフェロセンとの配位子交換反応を利用した新規グラフト反応

受賞者は、ナノカーボンの縮合芳香族環とビニルモノマーとビニルフェロセンとの共重合体を塩化アルミニウム触媒存在下で反応させると、粒子表面の縮合芳香族環とポリマーのフェロセン部位との間で配位子交換反応が進行し、粒子表面へ対応する共重合体が効率良くグラフトすることを見出した。この様な配位子交換反応を利用することにより、官能基が少なく高グラフト化が困難であった、炭素繊維や導電性カーボンブラック表面へのポリマーの高グラフト化が可能になった。

#### 4. ポリマーグラフトナノ粒子の大量合成法の確立

受賞者は、溶媒を用いない乾式系におけるカーボンブラックやシリカナノ粒子表面への多分岐ポリアミドアミンやビニルポリマーのグラフト反応に成功した。すなわち、乾式系におけるグラフト反応では、ナノ粒子表面へ直接モノマーを噴霧してグラフト反応を進行させ、反応後、未反応モノマーは真空下で除去する手法がとれるので、乾式系では遠心分離やろ過などといった操作を必要とせず、溶媒系と比較して廃溶媒の量が極めて少なく、環境負荷も非常に小さいという特徴がある。したがって、乾式系を採用することにより、ポリマーグラフト化ナノ粒子の大量合成がはじめて可能になった。

#### 5. ポリマーグラフトナノ粒子の応用展開

受賞者は、ポリマーグラフト化ナノ粒子からの複合体は、自己温度制御型面状発熱体、両親媒性ナノ粒子、および新規センサー材料（温度センサー、ガスセンサー、および溶質センサー）などの機能材料への応用展開できることを明らかにした。また、抗

菌性高分子や生理活性物質をグラフトしたナノ粒子を高分子と複合化することによる、抗菌性あるいは生理活性表面を持つ機能性複合材料の合成法を確立した。

ポリマーグラフト化ナノ材料の合成技術は、工業的に非常に重要で、上に述べた他、自己分散型顔料、表面ぬれ性を精密制御したナノ粒子の創製、さらには難燃性複合材料など様々な分野への応用展開が試みられている。

さらに、本研究で確立されたナノ粒子表面の高グラフト化の方法論は、最近、ナノテクノロジーを支える材料の一つとして注目されているカーボンナノチューブやフラーレンのグラフト化にそのまま展開でき、その波及効果は非常に大きく、国内外から高く評価されている。

したがって、受賞者の研究業績は「新規機能性ナノ粒子複合化材料創製」という学問的にも、工業的応用面からも非常に優れており、高分子学会三菱化学賞に値するものと認められる。