

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05608

研究課題名(和文) 表面開始アニオン重合による微粒子の表面精密修飾法の開発および複合材料への応用

研究課題名(英文) Surface modification of nanoparticles by surface initiated anionic polymerization and the composites therefrom

研究代表者

足立 馨 (Adachi, Kaoru)

京都工芸繊維大学・分子化学系・助教

研究者番号：40401533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、トリル基のリチオ化による表面開始リビングアニオン重合による、コア-シェル型ハイブリッド微粒子の合成と、それを用いた高機能複合材料を行った。その結果、無機微粒子としてシリカやカーボンナノチューブの表面にトリル基を導入し、そこからのアニオン重合を行うことで、目的のコア-シェル型のハイブリッド微粒子が得られることを明らかにした。同様に金属ナノ粒子の表面からもグラフト化が行えることがわかった。また得られたハイブリッド微粒子を用いたコンポジットを作成したところ、得られたコンポジットは高い力学特性を示した。これは微粒子とグラフトしている高分子が共有結合で強く結合しているためだと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have investigated a preparation of core-shell hybrid particles by surface initiated anionic polymerization through lithiation of tolyl groups introduced at the surface of inorganic particles. Objective core-shell nanoparticles were successfully obtained by using various inorganic particles such as silica, carbon nanotubes, and metal nanoparticles. We prepared composite materials by using the surface modified silica or carbon nanotube. The obtained composites showed higher mechanical properties compare with those prepared with non-surface modified inorganic particles. Strong covalent bondings between core materials and shell polymer segments, and high dispersion behavior of the particles in the matrices might enhance the mechanical properties of the composites.

研究分野：高分子化学

キーワード：表面修飾 アニオン重合 グラフト ハイブリッド コンポジット

1. 研究開始当初の背景

近年、ハイブリッド材料やコンポジットなどの複合材料を始めとする数多くの多層材料において、物質の表面および界面が、全体の材料特性に極めて重要な役割を担っていることが明らかになり、界面制御特性が注目を集めている。一方で我々は、高分子鎖中のトリル基を選択的にリチオ化することで、リビングアニオン重合の多官能性開始剤に変換し、続くモノマーの重合により、グラフトフロムアニオン重合法による多分岐高分子を得る新しい特殊構造高分子の合成法の開発に成功した。これにより、種々のくし形高分子をはじめ、太陽型高分子やアルボレスセント型グラフト高分子といった極めて複雑な構造を有する高分子の合成を行ってきた。上記の研究結果を踏まえ応募者は、グラフトフロムアニオン重合法を無機材料表面に応用することで、極めて制御された高分子鎖による表面修飾法を着想するに至った。

2. 研究の目的

無機材料表面にトリル基を導入し、トリル基のリチオ化と続く表面開始リビングアニオン重合により高分子をグラフトさせることで、コア部に無機成分、シェル部に制御された高分子を有するコア-シェル型ハイブリッド微粒子を得ることができると考えられる。この手法により得られるコア-シェル型ハイブリッド微粒子は、グラフトさせる高分子の種類を自在に設計できることから、有機-無機ハイブリッドに最適な表面を構築することが容易である。一般的な有機-無機ハイブリッド材料は、有機成分と無機成分との間の相互作用を用いるものが多いが、本課題で提案する表面修飾法では、マトリックス高分子と同一の高分子鎖をグラフトできることから、極めて高分散かつ高機能ハイブリッド材料を生み出すことができる。また、グラフト鎖の分子量やグラフト密度の制御が容易であることから、グラフト鎖の界面制御特性により、高度に分散性の制御された複合材料が構築できると期待される。

3. 研究の方法

本研究では無機微粒子表面にアニオン重合の開始点を導入し、そこから各種モノマーを重合するグラフトフロム法により、無機微粒子表面に対応する高分子を高密度で導入する、新しい表面修飾法の確立を行うものである。まず無機微粒子としてシリカ微粒子を用いた。まずシリカ微粒子表面にトリル基を導入し、トリル基のリチオ化リチオ化と続くイソプレンの重合により表面開始リビングアニオン重合を行った。得られた微粒子は、FT-IR によりポリイソプレンの確認を行い、TEM 観察によりコア-シェル構造を確認した。またこのイソプレン修飾シリカ微粒子をポリイソプレンと複合化させ、その複合材料の特性を解析した。

同様に無機微粒子としてカーボンナノチューブを用いて同様の表面開始リビングアニオン重合を行い、ポリイソプレン修飾カーボンナノチューブを合成して各種ポリマーと複合化させ、その得られた複合材料の特性を解析した。

さらに金属ナノ粒子からの表面開始アニオン重合を行った。トリル基を有するチオールをナノ粒子の表面修飾に用い、金属ナノ粒子表面にトリル基を導入した。このトリル基をリチオ化し、スチレンモノマーを加えることで金属表面へのポリスチレン導入を行った。得られた微粒子は各種溶媒への分散特性を調べた。

4. 研究成果

(1) 表面開始アニオン重合法によるシリカ/ポリイソプレンハイブリッド微粒子を用いたコンポジットの作製とその特性

シリカ微粒子表面上のシラノール基に p-トリルトリメトキシシランを用いてトリル基を導入し、さらに残存しているシラノール基をシランカップリング剤で表面処理した。シリカ微粒子上に修飾したトリル基をリチオ化し、そこをアニオン重合の開始点とし種々の条件で表面開始アニオン重合法によりポリイソプレンをグラフトしポリイソプレン修飾シリカ微粒子を合成した。得られた微粒子について GPC、TGA、FT-IR および TEM を用いて解析した。

その結果 p-トリルトリメトキシシランによる表面修飾に続くシランカップリング処理剤により得られる微粒子に含まれるポリイソプレンの重量分率が異なることが明らかになった。種々のシランカップリング剤を検討したところ、パーフルオロアルキル基を持つトリメトキシ(1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシル)シラン(NFHSTM)が最も適していることがわかった。NFHSTM で表面修飾した微粒子について 24 時間のリチオ化と続くイソプレンのアニオン重合により有機・無機複合微粒子を合成した。得られたポリマーの GPC 解析の結果から、比較的分子量分布の狭いポリイソプレンがグラフトしていることがわかった。また TGA 測定の結果より、得られた複合微粒子は最大 24.4wt%のポリイソプレンを有することがわかった。また TEM 観察から

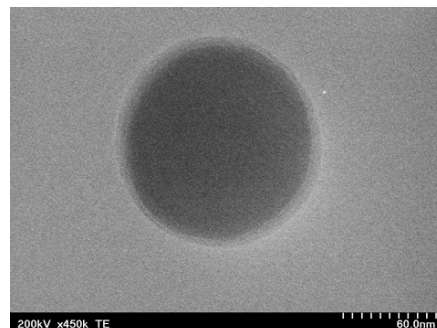


図 1. コア-シェル型ポリイソプレン/シリカハイブリッド微粒子の TEM 像

もポリイソプレン層が観察された(図1)。このことより表面開始アニオングラフト重合により、コア-シェル型ハイブリッド微粒子が得られたことが明らかになった。

得られた微粒子をポリイソプレンおよびジクミルパーオキサイドと室温で混ぜ合わせ、160 で 120 分間架橋反応を行いコンポジットを作成した。これをダンベル型に抜き、5.0 mm/min で引張試験を行った。その結果、表面修飾を行ったシリカ微粒子を用いたコンポジットについて、オリジナルシリカ微粒子を用いたものと比較して弾性率および引張強度が向上した(図2)。この結果は、ポリイソプレンマトリックスとシリカ微粒子上にグラフトしたポリイソプレン鎖が共架橋したことによると考えられる。

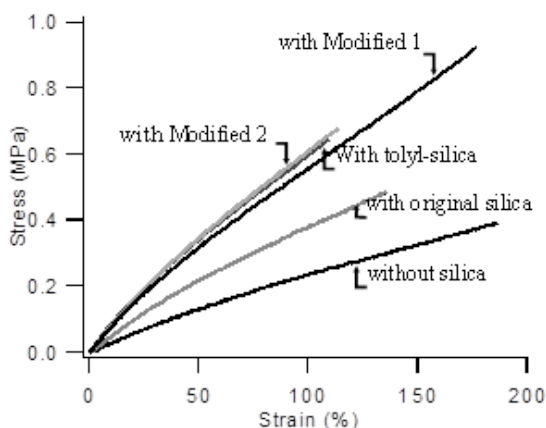


図2. 表面にポリイソプレンをグラフトしたハイブリッド微粒子とポリイソプレンとの複合体の力学特性

(2) リビングアニオン重合を用いた化学修飾法及び物理修飾法によるポリイソプレン修飾カーボンナノチューブの合成とその複合材料特性

多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を超音波照射によりTHF又はシクロヘキサンに分散させた後、窒素下でs-BuLiを加え諸温度で反応させ、CNT表面にカルバニオンを導入した。続いてブレイクシール法によりイソプレンを割り入れてアニオン重合し、化学修飾CNT(PIp-CNT)を得た。比較としてピレニル基を有するポリイソプレンによる物理修飾CNTを得た(PIp-py/CNT)。

これら合成した表面修飾CNTとポリオレフィンマトリックスを複合化して得た試験片の引張試験を行った。得られた試験結果をサンプルごとに平均した応力-歪み曲線において、いずれのサンプルも破断がみられなかったため、歪み800%のときの強度を比較したところ、化学修飾CNTとポリオレフィンとの複合材料は表面修飾をしないCNTを複合化させたものよりも強度が高くなった。弾性率についてはこれら二つに大きな違いは見られなかった。高強度になった理由としては、CNT表面に導入されたポリイソプレンが可溶化剤として働き、ポリオレフィン中でCNTの分

散性が向上したことが示唆された。ポリイソプレン鎖が化学結合により強固にCNT表面に導入されていることで、フィラーに応力が伝達されるためと考えられる。以上より、CNT複合材料では化学修飾法により合成したフィラーが有用であるとわかった(図3)。

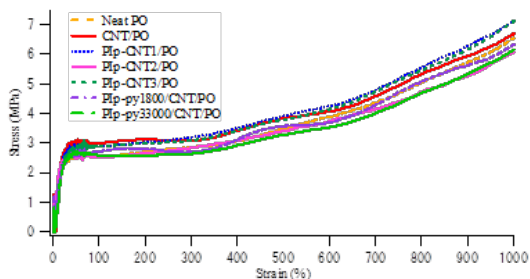


図3. 表面にポリイソプレンをグラフトしたカーボンナノチューブとポリイソプレンとの複合体の力学特性

(3) リビングアニオン重合を用いた金ナノ粒子の表面修飾法の開発

塩化金酸を水素化ホウ素ナトリウムで還元することで金ナノ粒子を合成し、分散剤としてp-メチルフェニルメタンチオールを加えることにより表面にトリル基を有する金ナノ粒子を合成した。得られた金ナノ粒子表面のトリル基をリチオ化することでそこをアニオン重合の開始点とした。続いて種々のモノマーを加えて金ナノ粒子表面からの各種リチオ化剤によりリビングアニオン重合を行いポリスチレン修飾金ナノ粒子の合成を行った。これを、STEM、XPSを用いて解析を行った。

XPSで金ナノ粒子を解析するとS2p由来のピークが検出されたことから金ナノ粒子表面にトリル基が導入できていると考えられる。この金ナノ粒子表面のトリル基をリチオ化後、重合することで、金ナノ粒子と余剰の開始剤から生成したポリマーとの混合物が得られた。得られた混合物はサイズ排除クロマトグラフィーにより精製が可能であった。得られたナノ粒子はTHF中でよい分散状態を示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

池田卓也・高田知季・高木珠吏・足立馨・塚原安久
有機薄膜による銅への酸化耐性の付与と電気伝導性への影響
高分子論文集, 2016, 73, 198-206, 査読有

高木珠吏・池田卓也・足立馨・塚原安久
末端チオールポリスチレン薄膜被覆による銅への酸化耐性の付与に関するボルタンメ

トリー法による検討
高分子論文集, 2016, 73, 294-301, 査読有

S. Nakano, C. R. Piedrahita, R. Onozuka, K. Adachi, Y. Tsukahara, C. Pugh, T. Kyu
Effect of Chain Architectures of Star-shaped Poly(ethylene glycol) Macromonomers on Enhancement of Thermal, Mechanical, and Electrochemical Performance of Polymer Electrolyte Membranes
Chem. Lett., 2018, 47, 587-590, 査読有

K. Yamakawa, J. Takagi, H. T. Nguyen, K. Adachi, Y. Tsukahara
Oxidation Resistance of Nickel Surface by Molecular Coating of Thiol-terminated Polymers
Chem. Lett., 2018, 47, 119-121, 査読有

G. Fu, J. Dempsey, K. Izaki, K. Adachi, Y. Tsukahara, T. Kyu
Highly conductive solid polymer electrolyte membranes based on polyethylene glycol-biscarbamate dimethacrylate networks
J. Power Sources, 2017, 359, 441-449, 査読有

J. Fukuda, K. Adachi, Y. Tsukahara, Y. Miwa
Analysis of molecular motion around chain ends of multibranched polymers
Chem. Lett., 2017, 46, 1330-1332, 査読有

K. Adachi, R. Uemura, H. Nishimura, D. Kubota, Y. Tsukahara
Brush polymers prepared by grafting from living anionic polymerization approach
Chem. Lett., 2017, 46, 1027-1029, 査読有

〔学会発表〕(計 15 件)

高橋 京子・田和 貴純・足立 馨・塚原 安久
表面グラフト重合による有機・無機複合微粒子を用いた複合材料
第 64 回高分子学会年次大会, 2015.5, 札幌コンベンションセンター

柳田佳穂・足立 馨・塚原 安久
ポリイソプレングラフト鎖の導入とその水添によるカーボンナノチューブの表面修飾とポリオレフィンとの複合化
第 65 回高分子学会年次大会, 2016.5, 神戸国際会議場

山川 昂祐・高木 珠吏・足立 馨・塚原安久
末端チオール化高分子によるニッケル表面の被覆と酸化耐性の付与

第 65 回高分子学会年次大会, 2016.5, 神戸国際会議場

高橋京子・足立 馨・塚原 安久
シリカ-ポリイソプレンのコア-シェル型ハイブリッド微粒子の合成とそれを用いたゴム材料の機械的特性
第 65 回高分子討論会, 2016.9, 神奈川大学

山川 昂祐・高木 珠吏・足立 馨・塚原安久
末端チオール化高分子により被覆されたニッケル表面の酸化耐性と導電性
第 65 回高分子討論会, 2016.9, 神奈川大学

池田 卓也・グエン ハイ タン・足立 馨・塚原 安久
銅表面への末端チオール化ポリスチレン薄膜形成による酸化耐性の付与とその電気伝導性への影響
第 66 回高分子学会年次大会, 2017.5, 幕張メッセ

高橋 京子・足立 馨・塚原 安久
表面開始アニオン重合法によるシリカ/ポリイソプレンのハイブリッド微粒子を用いたコンポジットの特性
第 66 回高分子学会年次大会, 2017.5, 幕張メッセ

森 研太・福田 純己・足立 馨・塚原 安久
マクロイニシエーター法を用いたリビングアニオン重合による Pom-Pom 型分岐高分子の合成
第 66 回高分子学会年次大会, 2017.5, 幕張メッセ

山川 昂祐・Nguyen Hai-Thanh・足立 馨・塚原 安久
ニッケル表面の末端チオール型ポリスチレンによる被覆と電気化学的解析
第 66 回高分子討論会, 2017.9, 愛媛大学

中野 翔貴・Piedrahita Rendon Camilo・足立 馨・塚原 安久・Kyu Thein・Coleen Pugh
リチウムイオン電池用高分子固体電解質膜 (PEM) における前駆体高分子の構造と分子量の影響
第 66 回高分子学会年次大会, 2017.5, 幕張メッセ

全 在栄・山川 昂祐・Nguyen Hai Thanh・足立 馨・塚原 安久
末端チオールポリマーを被覆した銅の電気化学的表面解析と分子量の影響
第 66 回高分子学会年次大会, 2017.5, 幕張メッセ

田島 遼介・足立 馨・塚原 安久
ポリスチレン鎖末端の選択的メタル化を用

いた分岐高分子の合成
第 66 回高分子学会年次大会, 2017.5, 幕張
メッセ

中野 翔貴・足立 馨・塚原 安久
リビングアニオン重合により合成したくし
型高分子における分岐鎖導入率および側鎖
分子量の制御とその特性
第 66 回高分子学会年次大会, 2017.5, 幕張
メッセ

森 研太・福田 純己・足立 馨・塚原 安久
トリブロック共重合体のメタル化を用いた
リビングアニオン重合による Pom-Pom 型分岐
高分子の合成
第 66 回高分子学会年次大会, 2017.5, 幕張
メッセ

柳田 佳穂・籠 恵太郎・足立 馨・塚原 安
久
イソプレンのアニオン重合および続く水添
反応を用いたカーボンナノチューブの表面
修飾とポリオレフィンとの複合化
第 66 回高分子学会年次大会, 2017.5, 幕張
メッセ

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

足立 馨 (ADACHI, Kaoru)
京都工芸繊維大学・分子化学系・助教
研究者番号：40401533

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()