

平成22年5月24日現在

研究種目：若手(B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750177
 研究課題名（和文） リビング重合による架橋高分子ゲル多孔構造の精密制御
 研究課題名（英文） Control of pore structures in cross-linked polymer gels
 by living polymerization
 研究代表者
 金森 主祥 (KANAMORI KAZUYOSHI)
 京都大学大学院理学研究科・助教
 研究者番号：60452265

研究成果の概要（和文）：重合反応の高度な制御が可能なりビング重合を用い、様々なジビニル化合物からなる多孔性架橋高分子を合成した。重合誘起相分離に基づく多孔構造形成により、マイクロメートル領域に整ったマクロ孔を有する架橋高分子が得られた。また、特にジビニルベンゼンから得られた多孔体を不活性雰囲気下で焼成し、その後二酸化炭素で賦活処理することにより、大比表面積をもつ活性炭を得た。マクロ孔を有する活性炭は、電気化学デバイスとしての応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：Various cross-linked polymers derived from divinyl compounds have been prepared by controlled/living radical polymerization techniques. Polymerization-induced phase separation regulates well-defined macropores in the micrometer range. Porous cross-linked polymers derived from divinylbenzene have been carbonated and activated to obtain activated carbons with high specific surface areas. Macroporous activated carbons are promising for applications to electrochemical devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：高分子合成、高分子構造・物性、多孔体、ゲル、炭素材料

1. 研究開始当初の背景

有機架橋高分子系のモノリス型多孔性物質は、従来ジビニル化合物（モノビニル化合物との共重合系を含む）のラジカル重合により合成され、分離・精製用媒体として応用が検討されてきた。しかしながら、ラジカル重合

では、高活性のラジカル種による連鎖反応により、重合初期に分子量の大きい重合体が生成するため、低分子溶媒から核生成・成長的に析出する傾向がある。つまり、重合体粒子の不均一な相分離、凝集過程によりマクロ孔が形成するため、細孔径・容積の精密な制御

は難しく、その応用は限定的であった。とりわけ、多孔体中の均一な流動、拡散を制御する必要がある分離媒体としては、低分子の分離が行えないといった問題点が存在する。無機シリカ系の媒体は精密な細孔特性制御により低分子の分離が可能であるが、シリカが溶出するため高 pH では使用できない。このような背景から、細孔特性が精密に制御された架橋高分子多孔体の作製が望まれていた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、不均一な相分離・凝集によるマクロ孔形成を防ぐため、従来用いられてきたラジカル重合の代わりに、リビングラジカル重合を用いて細孔構造形成を試みた。リビングラジカル重合による均一なネットワーク形成は、国内外の複数の研究グループによって、従来のラジカル重合によるネットワーク形成と比較・検討されている。このような均一な架橋形成系における多相構造誘起は学術的な重要性も高い。

(2) 均一な架橋を形成するリビングラジカル重合系により、マクロ孔の精密な制御が可能になれば、高性能な分離・精製用媒体として使用できる可能性がある。また、得られる多孔体を炭素化・賦活処理することで、モノリス形状と整ったマクロ孔を保持したまま高比表面積の活性炭が得られる可能性があり、電気化学分野をはじめとする様々な分野における応用が期待される。

3. 研究の方法

様々なジビニル化合物（ジビニルベンゼン DVB や 1,3-グリセロールジメタクリレート GDMA など）を良溶媒中に溶解し、さらに相分離を誘起するための非反応性高分子を添加し、リビングラジカル重合を行った。例えば、DVB の系では、1,3,5-トリメチルベンゼンを溶媒とし、ポリジメチルシロキサンを添加した溶液系を重合系とした。これらに対し、原子移動ラジカル重合 (ATRP) や有機テルル化合物を用いたリビングラジカル重合

(TERP) により多孔体を合成した。得られた多孔体に対し、水銀圧入測定によりマイクロメートル領域を中心としたマクロ孔径分布などを評価し、77 K における窒素吸脱着測定により、マクロ孔を構成する骨格内に存在するナノメートル領域を中心としたメソ孔を評価した。また、DVB により得られたゲルを窒素雰囲気下で焼成し、次いで窒素/二酸化炭素の混合雰囲気下で賦活処理することによって活性炭を得た。得られた活性炭についても同様に細孔特性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 我々の以前の研究により、ニトロキシ

ドを介するリビングラジカル重合 (NMP) によって、重合反応中にスピノーダル分解を誘起し、整ったマクロ孔を有する架橋高分子が得られることが明らかとなっていた。そこで、本研究では、他のリビングラジカル重合系における検討を行った。NMP では、重合可能なモノマーがスチレン誘導体に限られるため、まず適用モノマー範囲の広い ATRP を用い、非スチレン系の GDMA を出発物質として多孔体合成を試みた。GDMA 系においても、溶媒と相分離誘起剤を適切に選択することで、NMP 系と同様の多孔構造が得られることが明らかとなった。従来のラジカル重合では、重合体自身のサイズ不均一性により、等方的なスピノーダル分解の誘起が妨げられたのに対し、リビングラジカル重合を用いると、均一なゲル化以前に重合体が析出するような不均一性が生じず、非反応性高分子の共存によって等方的なスピノーダル分解が誘起されたためであると考えられる (図 1)。すなわち、リビングラジカル重合によるネットワークの不均一性はスピノーダル分解の初期波長よりも長さスケールが短いことが示唆される。GDMA の ATRP による重合により、整ったマクロ孔を有する多孔体が得られたことは、NMP に限らず、数あるリビング重合系が広くマクロ孔制御に適用可能であることを示唆しており、したがって前駆体の選択範囲も大きく広がることが予想された。

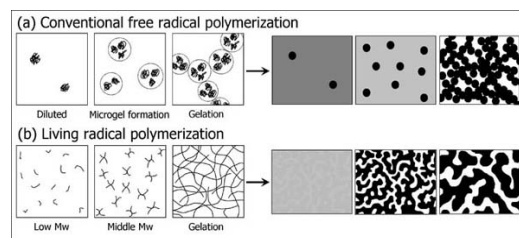


図 1 (a) 従来のラジカル重合法による多孔構造形成と、(b) スピノーダル分解を伴うリビングラジカル重合による多孔構造形成を表す模式図。

(2) さらに簡便で、より多くのモノマーに対して適用可能なリビングラジカル重合である TERP を用いた多孔性高分子の合成について検討した。TERP を用い、トリメチロールプロパントリメタクリレート (Trim) や *N,N*-メチレンビスアクリルアミド (BIS) を用いた系でも、適切な溶媒と非反応性高分子を選択することで、スピノーダル分解により整ったマクロ孔が得られることが明らかとなり、極性モノマーや非共役系モノマーにも同法が適用可能であることが示された。また、NMP による多孔体合成に用いた DVB 重合系を用い、同系において TERP が適用可能であることを確認した。すなわち、同じ出発組成系において複数のリビングラジカル重合系

が適用できることを確認し、マクロ多孔体の精密制御にリビング重合が有効であることを確認した。

(3) TERP によって得られたポリジビニルベンゼン (PDVB) 多孔体を不活性雰囲気下で焼成して炭素化し、さらに賦活処理を施すことで非常に高い比表面積を有する活性炭が得られることを明らかにした。窒素雰囲気下における炭素化によって、PDVB のモノリス形状は失われず、マクロ孔も保持したまま多環芳香族構造を発達させ、炭素質へと転換できることが分かった。炭素化温度の上昇により、多環芳香族分子の乱層構造が発達することが粉末 X 線回折 (XRD) 測定により明らかとなった。また、炭素化過程でマイクロ孔構造が発達し、得られた炭素質多孔体は $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度の高い比表面積を有することが明らかとなった。これらの試料に対して窒素：二酸化炭素体積比が 9:1 である条件でガス賦活を行うと、マイクロ孔表面の部分熱分解 (炭素と二酸化炭素が反応して一酸化炭素を生じる反応) と開口化が進み、 $2360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度にまで比表面積を増大させることができた (図 2)。従来の粒状活性炭は、粒子内部のマイクロ孔が有効に利用できないという問題点があったが、本研究で得られた炭素質・活性炭材料は、整ったマクロ孔を有しており、マクロ孔を通して物質移動が可能であるため、また、マイクロ孔を含む骨格サイズが数 μm 程度であることから、これらのマイクロ孔の大部分を有効に活用できる可能性が高い。

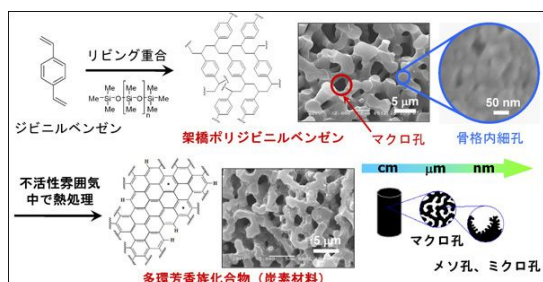


図 2 リビング重合によるマクロ多孔性架橋 PDVB の作製と、その炭素化・賦活処理による活性炭への転換を示す模式図。

(4) 以上の成果により、従来のラジカル重合では困難だった、整ったマクロ孔の形成と精密制御が、リビング重合により可能であることが示され、高分子科学者をはじめとする多くの研究者にインパクトを与えることができた。また、このような架橋高分子多孔体を液体クロマトグラフィー (HPLC) 用の分離媒体として応用することで、従来は困難であった低分子化合物の精密分離や、純シリカカラムでは困難な高 pH 条件での分離が可能になると考えられる。現在、分離媒体として

の応用研究を進めている。また、炭素化した多孔体についても、上述のようにマイクロ孔表面を有効に利用できることから、電気化学デバイスへの応用が期待される。例えば、電気二重層キャパシタ (EDLC) では、比表面積の大きさとともに、イオン種の拡散・吸着過程が重要な要素であるが、マクロ孔を有する活性炭を用いることで、モノリス型の (つまりバインダーを必要としない) 大容量 EDLC が得られる可能性がある。以上のどの応用例に関しても、世界的な開発競争が激しい分野ではあるが、本研究で得られた成果を応用することで、革新的な発展が見込めると考えている。

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 17 件)

- ① G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, “Fabrication of activated carbons with well-defined macropores derived from sulfonated poly(divinylbenzene) networks”, *Carbon* **48**, 1757-1766 (2010). (査読有)
- ② J. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, “Macro- and microporous carbon monoliths with high surface areas pyrolyzed from poly(divinylbenzene) networks”, *Comptes Rendus Chimie* **13**, 207-211 (2010). (査読有)
- ③ G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, “A new route to macroporous SiC/C composites from biphenylene-bridged polysilsesquioxane gels”, *Chemistry of Materials* **22**, 2541-2547 (2010). (査読有)
- ④ G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, “Fabrication of macroporous silicon carbide ceramics by intramolecular carbothermal reduction of phenyl-bridged polysilsesquioxane”, *Journal of Materials Chemistry* **19**, 7716-7720 (2009). (査読有)
- ⑤ J. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, S. Yamago, “Rigid cross-linked polyacrylamide monoliths with well-defined macropores synthesized by living polymerization”, *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 986-990 (2009). (査読有)
- ⑥ J. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, S. Yamago, “Pore formation in poly(divinylbenzene) networks derived from organotellurium-mediated living radical polymerization”, *Macromolecules* **42**, 1270-1277 (2009).
- ⑦ K. Kanamori, J. Hasegawa, K. Nakanishi, T.

Hanada, S. Yamago, "Facile synthesis of macroporous crosslinked methacrylate gels by atom transfer radical polymerization", *Macromolecules* **41**, 7186-7193 (2008).

[学会発表] (計 23 件)

- ① 金森主祥、長谷川丈二、中西和樹、花田禎一「マクロ多孔性架橋高分子ゲルの炭素化による活性炭の作製」(第 36 回炭素材料学会年会、2009 年 12 月 2 日、仙台市戦災復興記念館)
- ② J. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, "Fabrication of porous silicon carbide ceramics from bridged polysilsesquioxane" (First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2009 年 3 月 16 日、フランス・トゥール)
- ③ J. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, S. Yamago, "Preparation and Carbonization of Macroporous Poly(divinylbenzene) Gels via Living Radical Polymerization" (Materials Research Society 2008 Fall Meeting, 2008 年 12 月 3 日、アメリカ・ボストン)
- ④ 長谷川丈二、金森主祥、中西和樹、花田禎一、山子茂「リビングラジカル重合によるマクロ多孔性ポリジビニルベンゼンゲルの作製と炭素化」(第 57 回高分子学会年次大会、2008 年 5 月 29 日、パシフィコ横浜)

[その他]

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/mukibutsu/kanamori/>
にて随時研究成果を公表している。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金森 主祥 (KANAMORI KAZUYOSHI)
京都大学大学院理学研究科・助教
研究者番号：60452265