

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810076

研究課題名(和文) 微粒子添加による制御ラジカル重合の反応制御

研究課題名(英文) Effect of metal oxide particles on polymerization rate of controlled radical polymerization

研究代表者

足立 馨 (Adachi, Kaoru)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・助教

研究者番号：40401533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：溶媒中での非共有結合的な相互作用を、重合反応の制御に用いることで、制御ラジカル重合の反応速度の制御および、この条件におけるモノマーの選択性について調べた。末端にメタクリロイル基を有するPEOマクロモノマーをモノマーとして用い、酸化亜鉛微粒子またはシリカ微粒子を添加剤として用いた場合、原子移動ラジカル重合の重合速度の飛躍的な上昇が達成された。これは両者間での非共有結合による相互作用によると思われる。ポリスチレンマクロモノマーとPEOマクロモノマーの共重合では、モノマー選択性は確認できなかったが、この反応系における分子量の影響が大きいことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the effect of non-covalent interaction between metal oxide particle surface and organic molecules in organic solvents on polymerization rate of controlled radical polymerization and monomer selectivity in that polymerization system. Obvious increase in polymerization rate was observed when PEO macromonomer having a methacryloyl group at the end was used as a monomer and zinc oxide or silica gel particles were used as metal oxide. Non-covalent interaction such as hydrogen bonding interaction between the ether group in the macromonomer and hydroxy groups on the metal oxide surface is strongly suggested. Monomer selectivity was not observed in copolymerization of PEO macromonomers and polystyrene macromonomers. However, it was suggested that the polymerization rate in the presence of metal oxide system is affected by the molecular weight of the macromonomer.

研究分野：高分子

キーワード：原子移動ラジカル重合 金属酸化物 相互作用 マクロモノマー

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、注目を集めている。申請者らもこれまでに、カーボンナノチューブ表面と親和性の高いピレニル基を持った多分岐型の高分子が、溶媒中でカーボンナノチューブ表面と非共有結合的に相互作用することを明らかにし、これを利用して極めて均一性の高いカーボンナノチューブ/高分子複合材料を得ている。またポリエチレンオキシドポリマクロモノマーが、非極性溶媒中水素結合により、金属酸化物微粒子の分散安定剤として働くことを明らかにしている。そこで、溶媒中での非共有結合的な相互作用を、これまでの材料同士の接着や複合化といった概念を越えて、新たに反応の制御に用いることを着想した。

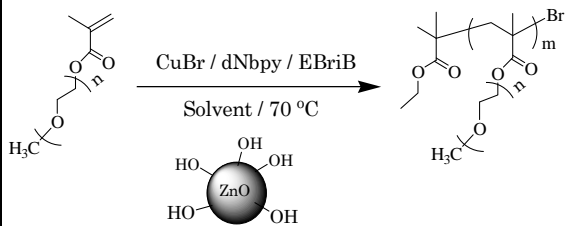
2. 研究の目的

一般的な制御ラジカル重合は拡散律速であり、ラジカル活性末端の平衡がドーマント(休眠)種に偏っているため、重合速度が比較的遅く、重合速度を上げるためにバルク重合に近い高濃度で重合が行われている。ここで、溶媒中での制御ラジカル重合において、モノマーと非共有結合的に相互作用する添加微粒子を加えると、モノマーと微粒子表面との間の相互作用により、粒子界面近傍にモノマーが濃縮され、局所濃度が高まる。この濃縮効果により、見かけ上モノマー濃度が低い条件でも重合はバルク重合に近い高速重合が可能となると考えられる。特に、分子内に長い繰り返し単位を有するマクロモノマーでは、重合性官能基濃度の観点および、繰り返し単位による微粒子表面での多点での相互作用のため、この濃縮効果による重合速度の向上は、より効果的に働くことが期待される。またこのメカニズムに従うと、微粒子と相互作用するモノマーのみを選択的に粒子表面に濃縮できると考えられる。これにより重合時のモノマーの選択性が期待される。

3. 研究の方法

本研究は、制御ラジカル重合の反応系中にモノマーと非共有結合的に相互作用する添加微粒子を添加することで、この相互作用を重合の反応速度制御に用いるものである。微粒子添加による制御ラジカル重合の高速化および微粒子添加によるモノマーの選択性について研究を行った。研究の遂行に当たり、まずは非共有結合的な相互作用の影響を強く受けるマクロモノマーを用いて検討した。マクロモノマーとしては、水素結合性部位を分子鎖内に有する α -メトキシ- ω -メタクリレート型ポリエチレンオキシドマクロモノマー(PME)を用いた。原子移動ラジカル重合の条件には、ベンゼンを溶媒として用い、CuBr

を触媒に、4,4'-ジノニル-2,2'-ビピリジルをリガンドに用い、2-プロモイソ酪酸エチル(EBriB)を開始剤として用いた(式1)。反応溶液に金属酸化物微粒子を加えた後脱気封管し、1時間の超音波照射に続いて70℃で重合を行った。反応停止後、溶液を空气中で1時間攪拌させた後、2-プロパノールを加えた。遠心分離(30min、10000rpm)を行い系中から酸化亜鉛微粒子を取り除いた後、反応溶液を石油エーテルに滴下した。析出したポリマーを回収し、2回の再沈殿操作後、ポリマーを得た。得られたポリマーに対してGPC測定により分子量及び分子量分布を測定し、¹H-NMR測定によりモノマー転化率を求めた。



Scheme 1. Synthesis of poly(PME)s by atom transfer radical polymerization in the presence of ZnO.

4. 研究成果

(1) 酸化亜鉛微粒子による PEO マクロモノマーの重合速度への影響

酸化亜鉛微粒子を添加物として加えて PEO マクロモノマーを重合し、得られた生成物の GPC 測定結果を図 1 に示す。図 1 に示すように、酸化亜鉛を転化したサンプルでは、反応時間 3 時間において、モノマーの大部分が消費され、高分子量側に大きなピークが現れていることが明らかになった。それに対して、酸化亜鉛を添加しなかった場合、大部分のモノマーが残存していることが GPC から明らかになった。これは、酸化亜鉛微粒子が重合速度の上昇に強い影響を与えていることを示している。酸化亜鉛微粒子が存在することで酸化亜鉛微粒子表面の水酸基と PEO マクロモノマーとの間に水素結合が働き、マクロモノマーの局所濃度が上昇したため、重合がより速く進行したと考えられる。

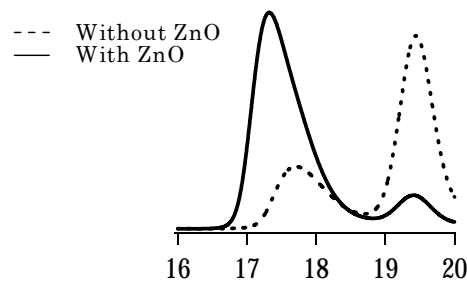


Figure 1. GPC elution curves of poly(PME)s prepared with and without ZnO. (reaction time was 3h)

続いて反応時間を変化させて同様の実験を行った(図2)。その結果、GPCにおいてマクロモノマーは時間とともに減少し、高分子量側のピークが、比較的狭い分子量分布を保ったまま、より高分子量側にシフトすることが明らかになった。それに対して、酸化亜鉛を添加せずに重合を行った場合、重合はほとんど進行せず、ほとんどモノマーのみが回収される結果になった。この結果から、この反応に用いたモノマーおよび開始剤濃度では重合がほとんど進行しないが、酸化亜鉛微粒子の添加により、この条件でも原子移動ラジカル重合は進行することが明らかになった。

一方、マクロモノマーと酸化亜鉛をベンゼン中で混合し、酸化亜鉛を回収した後、ベンゼンで洗浄を行った資料について TGA 測定を行ったところ、吸着されたマクロモノマーに由来する重量減少が確認されたことから、ベンゼン中でのマクロモノマーと酸化亜鉛との相互作用が確認された。これらの結果から、酸化亜鉛微粒子により、微粒子表面に局所的にモノマーが濃縮され、重合が進行したことが強く示唆される。

しかし一方、いずれの場合も添加剤を加えない場合と比較して分子量分布が広いことがわかった。これはリビング重合の要素である緩慢成長が部分的に阻害されていると考えられる。

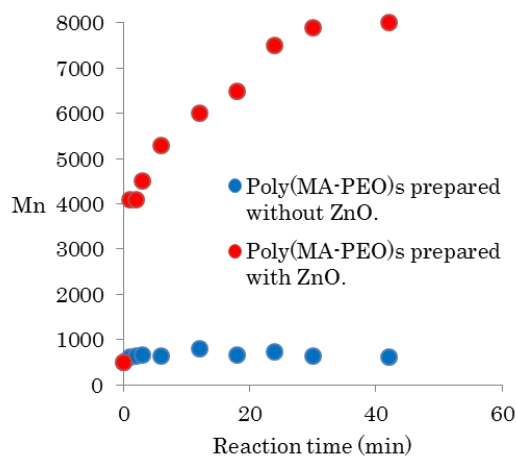


Figure 2. Molecular weight of poly(MA-PEO)s prepared with and without ZnO.

(2) 酸化亜鉛微粒子存在下での PEO マクロモノマーの重合における溶媒の影響

次に酸化亜鉛微粒子存在下での PEO マクロモノマーの重合における溶媒の影響を調べるため、トルエンおよびメタノールを溶媒として用い、重合を行った。非極性溶媒であるトルエンを溶媒に用いた場合はベンゼンを用いた場合と同様の結果が得られた。これは非極性溶媒中における水素結合が作用していると考えられる。次にメタノールを溶媒

に用いた場合、酸化亜鉛の添加に関わらず、PEO マクロモノマーの原子移動ラジカル重合が極めて迅速に進行した。これは溶媒の極性により、原子移動ラジカル重合の平衡がより活性種側にシフトしたためと考えられる。そこで重合条件を検討し、重合を行ったところ、酸化亜鉛の添加により重合速度の向上が確認された(図3)。この結果より、メタノールのような極性溶媒中においても金属酸化物と PEO マクロモノマーとの相互作用が示唆された。

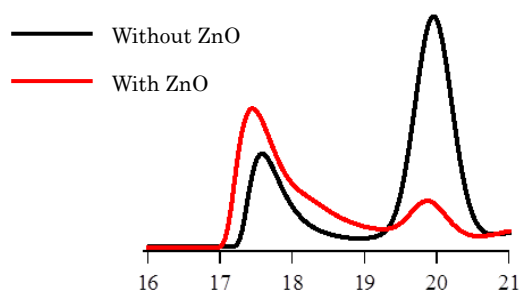


Figure 3. GPC elution curves of poly(PME)s prepared in methanol.

(3) 金属酸化物存在下での PEO マクロモノマーの原子移動ラジカル重合メカニズム

これまでの結果から、PEO マクロモノマーと酸化亜鉛微粒子との間に働く水素結合が、原子移動ラジカル重合のドライビングフォースと考えられる。そこでマクロモノマーと微粒子表面との間の水素結合の原理確認のため、酸化亜鉛とは異なるシリカ微粒子を添加剤として用いた。シリカはその表面に多数のシラノール基を有しており、その表面が親水性であることが広く知られている。同様の実験を行ったところ、シリカ微粒子を用いた場合でも酸化亜鉛と同様の効果が確認された。この結果から、この原子移動ラジカル重合の加速効果は金属酸化物の種類に依存するものではないことが確認された。これらのことを考慮すると、マクロモノマーと金属酸化物表面に働く相互作用により、微粒子表面上にマクロモノマーが濃縮され、その結果マクロモノマーの重合速度が上昇したと考えられる。この結果は、溶媒中での相互作用による反応の制御が達成されたことを示すものである。

(4) 金属酸化物存在下での原子移動ラジカル重合におけるモノマー選択性

ポリスチレンマクロモノマーと PEO マクロモノマーの共重合について酸化亜鉛の転化効果を調べたが、共重合がうまく進行せず、モノマーが回収される結果となった。これは、それぞれのマクロモノマーの分子量の影響が示唆され、さらなる研究が必要であると考えられる。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

- (1) 久本駿輔・足立 馨・塚原安久, 酸化亜鉛微粒子存在下での末端メタクリレート型ポリオキシエチレンマクロモノマーの原子移動ラジカル重合および分子量の影響, 第 60 回高分子研究発表会(神戸), 2014 年 07 月 24 日, 兵庫県民会館
- (2) 田和貴純・足立 馨・塚原安久, イソプレレン重合体修飾シリカ微粒子の合成とシリカ充填ポリイソプレレン複合材料の高性能化, 第 60 回高分子研究発表会(神戸), 2014 年 07 月 24 日, 兵庫県民会館
- (3) 久本駿輔・足立 馨・塚原安久, 末端メタクリレート型ポリオキシエチレンマクロモノマーの原子移動ラジカル重合における金属酸化物の添加効果, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 09 月 24 日, 長崎大学
- (4) 久本駿輔・足立 馨・塚原安久, 末端メタクリレート型ポリオキシエチレンマクロモノマーの原子移動ラジカル重合における金属酸化物の添加効果, 第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 05 月 27 日, 札幌コンベンションセンター
- (5) Kaoru Adachi, Yasuhisa Tsukahara, Construction of various polymer architectures by grafting from approach using anionic macroinitiators, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013, 2013 年 09 月 23 日, Awaji-Island
- (6) Kaoru Adachi, Complex polymer architecture design and surface modification via anionic grafting-from approach, JAIST Symposium on Functional Polymer Materials, 2013 年 12 月 13 日, JAIST
- (7) Nguyen Hai THANH, Masaaki MORIKAWA, Kaoru ADACHI, Yasuhisa TSUKAHARA, Copolymerization behavior of MA-PEO and MA-PSt macromonomers in the presence of metal oxide, 第 59 回高分子研究発表会(神戸), 2013 年 07 月 12 日, 兵庫県民会館

〔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：
出願年月日：
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・工芸科学研究科・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：