

平成 21年 5月 22日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750094

研究課題名（和文） 高圧力によるラジカル重合の新展開

研究課題名（英文） Development of radical polymerization by applying high pressure

研究代表者

有田 稔彦（ARITA TOSHIHIKO）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50423033

研究成果の概要：接着剤を用いることなく異種高分子樹脂間を接合する技術の一つとして、超臨界高圧含浸リビングラジカル重合法を提案、確立し、簡便かつ安価で、環境に優しい機能性高分子樹脂表面加工技術の開発を行なった。本手法により、一般的に改質の難しいフッ素系樹脂の表面にも高分子鎖を固定化することが出来たほか、固定化した高分子鎖の末端を制御し、より、複雑な高分子を機能性樹脂表面に付与可能になった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	0	1,700,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	480,000	3,780,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成

## 1. 研究開始当初の背景

機能性高分子材料、特にフルオロポリマー、の表面には、特殊な接着剤を用いないことには他の種類の高分子樹脂をはじめとした異種材料を接着することが難しい。そのため、より簡便かつ安価で環境に優しい機能性高分子樹脂表面加工技術の開発が求められている。特別な試薬を用いずに機能性高分子樹脂の表面を改質する技術の一つとして、高圧下における（溶媒）分子のポリマー樹脂への浸透力向上を利用した表面修飾法が提案されていたが、導入する高分子鎖の分子量や末

端基が制御されていないため、接着性の低さや、表面改質後の発展性に乏しいという欠点があった。本研究では、特に、自由な組み合わせの高分子間の接合法開発に焦点を絞り、超臨界二酸化炭素含浸リビングラジカル重合法を新たに確立し、発展性が低いという問題点を克服することで、機能性高分子樹脂表面の新規改質法開発を目指した。

## 2. 研究の目的

高圧力下では（特に超臨界炭酸ガスを溶媒に用いると）溶媒により膨潤したポリマー樹

脂中に比較的大きな分子（金属微粒子ですらも）が浸透しうる性質を活かし、超臨界炭酸ガスを用いてモノマーを樹脂中に含浸させた後、リビングラジカル重合（LRP）し、表面修飾することが主目的である。高分子樹脂は高分子鎖が複雑に絡み合った状態で存在しており、そこに含浸させておいたモノマーを樹脂中で重合し、ポリマー鎖同士を絡み合わせることで、従来のキャスト膜ではない「はがれない」別のポリマー層を LRP により形成することで、新規表面修飾法を開発する。LRP によって上記のような高分子膜を創製することの特長は、違う種類のモノマーを続けて重合しうる（ブロック共重合体の合成）こと、修飾膜の膜厚を制御しうることなどである。これらの性質を応用できると、多種ポリマーによる多層膜を作成することが出来るようになるため、多彩なポリマー膜（層）デザインが可能となる。このように、新しい膜の形成技術として応用範囲が広く、注目度の高い技術開発を行なう。

### 3. 研究の方法

- (1) 機能性高分子樹脂に超臨界二酸化炭素含浸法 (scCO<sub>2</sub> IMP) を用いて、モノマーを含浸させられるかどうか確認する。
- (2) 実際に超臨界二酸化炭素含浸リビングラジカル重合 (scCO<sub>2</sub> IMP LRP) 法を用いて PMMA (ポリメタクリル酸メチル) や PS (ポリスチレン) を固定化できるか調べる。適用できるリビングラジカル重合の数を出来る限り増やす。また、scCO<sub>2</sub> IMP LRP により、樹脂表面が改質されたのか、それとも含浸重合が進み、樹脂内部まで改質され、ポリマーブレンドになっているのかを確認する。これにより、scCO<sub>2</sub> IMP LRP 法を確立する。
- (3) scCO<sub>2</sub> IMP LRP の更なる機能化を目指し、樹脂表面に固定化された高分子鎖を、更にリビングラジカル重合法によりブロック共重合体化する。これにより、scCO<sub>2</sub> IMP LRP をより自由な組み合わせの高分子間の接合法へと発展させる。

### 4. 研究成果

#### (1) 主たる成果

フルオロポリマーを中心とした多種多様な機能性高分子樹脂上に、超臨界二酸化炭素含浸リビングラジカル重合 (scCO<sub>2</sub> IMP LRP) 法により、ポリスチレン (PS) や、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を固定化することに成功した。更に、scCO<sub>2</sub> IMP ATRP により PMMA を固定化したナイロン樹脂上に更に PHEMA を重合することにも成功した。以下、具体的な内容を順に説明する。(主たる結果に関しては、2009年5月 Macromolecules に論文を投稿した。)

#### ① 超臨界二酸化炭素によるスチレンモノマーの樹脂中への含浸

超臨界二酸化炭素含浸法 (scCO<sub>2</sub> IMP) を用い、PTFE、FEP、PFA、PCTFE、Nylon、PET、PP 樹脂中にスチレンモノマーが含浸されるかどうかを調べた。その結果、図 1 に示すように、40° C、45MPa の条件で3時間含浸を試みたところ、試験したすべての樹脂に小さな空隙が見られた。これは、scCO<sub>2</sub> IMP により、スチレンが樹脂中へ含浸されていたことを示す結果であると考えている。

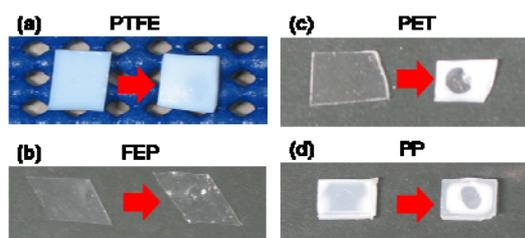


図 1 超臨界二酸化炭素含浸法による各種樹脂中へのスチレンモノマーの含浸

#### ② 超臨界二酸化炭素含浸ニトロキシド媒介重合 (NMP) 法によるポリスチレン (PS) の各種樹脂上への固定化

超臨界二酸化炭素含浸ニトロキシド媒介重合法 (scCO<sub>2</sub> IMP NMP) を用い、PTFE、FEP、PFA、PCTFE、Nylon、PET、PP 樹脂中にポリスチレンが含浸され、固定化されるかどうかを調べた。その結果、図 2 に示すように、40° C、45MPa の条件で3時間モノマーと重合開始媒介剤を含浸させた後、120° C に昇温し、2時間含浸リビングラジカル重合を試みたところ、PCTFE、Nylon、PET、PP 樹脂中に PS が固定化されていることを、全反射測定法フーリエ変換赤外分光 (ATR FTIR) スペクトルにより確認した。

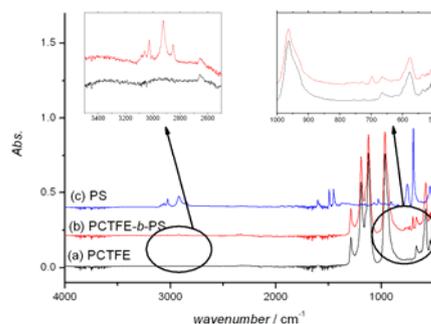


図 2 scCO<sub>2</sub> IMP NMP により PS が固定化された PCTFE 樹脂表面の ATR FTIR スペクトル

③ 超臨界二酸化炭素含浸原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法によるポリメタクリル酸メチル (PMMA) の各種樹脂上への固定化  
超臨界二酸化炭素含浸原子移動ラジカル重合 (scCO<sub>2</sub> IMP ATRP) を用い、PTFE、FEP、PFA、PCTFE、Nylon、PET、PP 樹脂中にポリメタクリル酸メチルが含浸され、固定化されるかどうかを調べた。その結果、図 3 に示すように、35° C、45MPa の条件で 2 時間モノマーと重合開始媒介剤を含浸させた後、80° C に昇温し、3 時間含浸リビングラジカル重合を試みたところ、FEP、PFA、PCTFE、Nylon、PET、PP 樹脂中に PMMA が固定化されていることを、ATR FTIR スペクトルにより確認した。

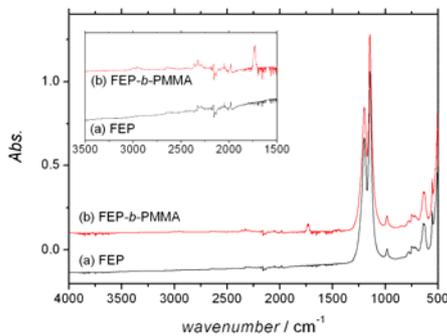


図 3 scCO<sub>2</sub> IMP ATRP により PMMA が固定化された FEP 樹脂表面の ATR FTIR スペクトル

また、これら scCO<sub>2</sub> IMP LRP により、樹脂表面が改質されたのか、それとも含浸重合が進み、樹脂内部まで改質されたのかを、scCO<sub>2</sub> IMP LRP 処理後の樹脂を半分に分割し、新しく出てきた面と、改質された樹脂の外面の ATR FTIR スペクトルを比べることで調べた。Nylon 樹脂をモデルケースとして調べた結果、図 4 に示すように Nylon 内部までは改質されていないことが示唆された。

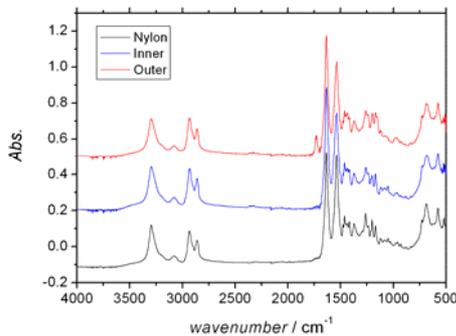


図 4 scCO<sub>2</sub> IMP ATRP により PMMA が固定化された Nylon 樹脂表面および内部の ATR FTIR スペクトル

④ scCO<sub>2</sub> IMP ATRP により表面改質した樹脂

の更なる改質

scCO<sub>2</sub> IMP ATRP により PMMA が固定化された Nylon 樹脂を 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) のメタノール溶液に浸し、scCO<sub>2</sub> IMP ATRP により固定化された PMMA 末端から更に ATRP により PHEMA が重合できるかどうかを調べた。比較的酒類により固定化されている PMMA 鎖が脱着されやすいと考えられる、Nylon をモデルケースに実験を行なったところ、表 1 に示すように Nylon 樹脂の水との接触角が PMMA 固定化後、一度増加し、更に PHEMA 重合後に減少していることから、PHEMA のグラフト重合に成功したことを示唆する結果を得た。

表 1 Nylon 樹脂の水との接触角

No.	基板	表面 (改質) 状態	接触角 / 度
1	Nylon	None	60.2
2	Nylon	PMMA	61.9
3	Nylon	PMMA-b-PHEMA	58.5
4	PMMA	None	63.6
5	Si wafer	Spin casted PHEMA	53.1

scCO<sub>2</sub> IMP ATRP により高分子鎖が固定化された樹脂表面に、更に第三種の高分子を接ぐことに成功したことは、特別な試薬を用いない、かつ簡便な表面改質方法である、scCO<sub>2</sub> IMP LRP 法の応用展開の広さを示唆するものである。

## (2) その他の成果

本研究期間中に、研究代表者の所属が変わった。このことは、研究の針路に大きな変革をもたらすこととなった。高分子系の実験施設が十分でなくなり、更に、セラミック系のナノ粒子合成に従事しなくてはならない環境になったことで、申請時に計画していた内容の他にも、研究成果を出したため、それについてもここで説明したい。

### ① 超臨界水熱法で合成した有機表面修飾セリアナノ粒子の表面状態の解析

超臨界水熱法で合成した表面修飾セリアナノ粒子の修飾層が、脂肪酸が高密度にパッキングされた自己組織化膜 (SAM) を形成していることを明らかにした。そして、その SAM を用いて、両溶媒中に浸したことで膨潤した SAM が溶媒分子に対してサイズ排除効果を示すことを明らかにした。

この結果は 2009 年 5 月に J. Phys. Chem. C に投稿し、Revise 中である。

### ② 超臨界水熱法で合成した有機表面修飾チタニアナノ粒子表面への高分子の付与

表面修飾チタニアナノ粒子の最表面に官能基を導入し、可視光透明な高分子である PMMA をグラフト重合することに成功した。

この高分子修飾チタニアナノ粒子は、透明膜を形成することを確認した。

最後に一点だけ、研究（実験）の推進に力を注ぎすぎ、研究期間中に十分な発表（執筆）活動が出来なかったことについては、今後成果を発表してゆくとしても、バランスを欠いたと反省している。

#### 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0件）

〔学会発表〕（計2件）

① 有田 稔彦、高分子修飾ハイブリッドチタニアナノ粒子の創製、化学工学会第40回秋季大会、2008年9月24日、東北大学川内キャンパス（仙台市）

② 芳村知可、Surface modification of polymers using supercritical impregnation living radical polymerization、The 2nd international symposium on applications of supercritical fluids in green chemistry and material science、2008年2月25日、Seoul National University, (KOREA)

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

有田 稔彦 (ARITA TOSHIHIKO)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：50423033

##### (2) 研究分担者

##### (3) 連携研究者