

高分散性ナノ粒子の大量合成へ向けた 粒子共存逐次リビングラジカル重合法の開発

Development of sequential living radical polymerizations with particles for mass production of dispersible nanoparticles.¹⁾

東北大多元研¹ °有田 稔彦¹

IMRAM, Tohoku Univ.¹, °Toshihiko Arita¹

E-mail: tarita@tagen.tohoku.ac.jp

高分子樹脂と無機ナノ粒子とのコンポジットは、本来トレードオフ関係にある機能を同時発現させる可能性のため、近年、特に盛んに研究されている材料のひとつである。粒子表面に高分子鎖をグラフトする方法は、他の数あるコンポジット作成法の中でも、無機フィラーを安定かつ単分散に近い形で分散可能という点で優れているが、無機物表面と高分子鎖間の接合サイトを付与する添加剤や加工が必須で、高価で量産に乏しく、実用化に向けて大きな障壁がある。

本研究では、わずか1段階のリビングブロック共重合操作によって、高分子被覆ナノ粒子を作製する手法を開発した。無機物と、モノマー、高分子、そして溶媒の表面張力（自由エネルギー）の違いを利用した表面被覆法である（Fig. 1 参照）ため、無機ナノ粒子の種類を選ぶことなく、手軽で安価、かつ大量に、高分子により無機ナノ粒子表面に高分子鎖を固定化出来る。そのため、これまでの高分子グラフトナノ粒子では困難であった、原料の安定供給が可能になり、高分子と無機ナノ粒子のコンポジットの実用化への足掛かりになると期待できる。

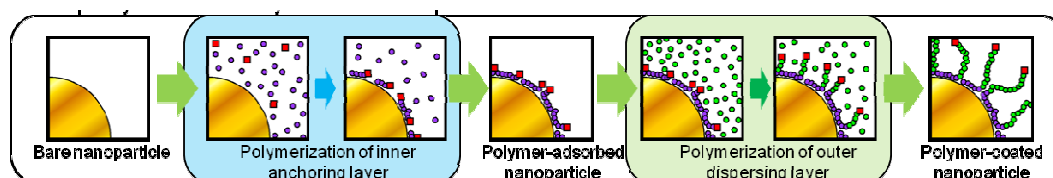


Fig. 1. Illustration of sequential living radical polymerization with particles (SqLRPwP).

ここでは一例として、強誘電体として知られる BaTiO_3 ナノ粒子を、室温下における可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合によって重合したポリ 2-ヒドロキシエチルアクリレート (PHEA)-ポリスチレン (PS) 共重合体 (PHEA-*b*-PS) により被覆した例を紹介する。実験操作は、Fig. 1 に示した通り大変簡素になっており、通常のリビングラジカル重合ができれば、ほぼそのまま高分子被覆粒子を作製できる。まず、驚くべきことに BaTiO_3 @PHEA-*b*-PS 合成直後の反応溶液の上澄みには殆どポリマーが見つからなかった。これは合成された高分子鎖が、ほぼすべて BaTiO_3 表面に付着している事を示すものである。熱重量分析 (TG) により BaTiO_3 @PHEA-*b*-PS 粒子に含まれる高分子の重量分率を調べたところ、約 13wt% という高被覆率を示すことがわかった。これは以前 UV- O_3 エッチングにより作製した BaTiO_3 -*g*-PS 粒子の約 3wt% を大幅に上回る²⁾。更に PHEA-*b*-PS は、両親媒性高分子の代表的良溶媒である DMSO や DMF 中に BaTiO_3 @PHEA-*b*-PS を長時間浸漬してもほとんどはがれないなど、強力に粘着していることがわかった。

References: 1). *Chem. Lett.* in press. (2013), 2). *Nanoscale*, **2**, 2073 (2010).