

# 不均一系ラジカル重合とリビングラジカル重合の融合による機能性高分子分散材料の開発

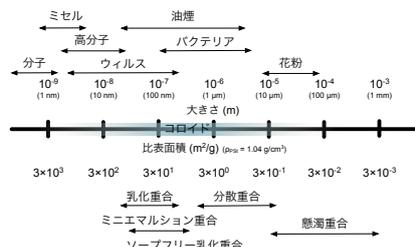
千葉大学大学院 工学研究院 共生応用化学コース 谷口 竜王

## 高分子分散材料を基盤とする工業製品



高分子分散材料は、大量製造される安価な製品としてだけでなく、大きさ、形状、内部および表面への機能付与により、高い付加価値を有する材料として利用されている。

## 重合法による高分子分散材料の合成



不均一系ラジカル重合は、コロイド化学が対象とする粒径を網羅するポリマー粒子を調整することができる。

## 不均一系ラジカル重合の反応機構

**ミニエマルジョン重合**

- 超音波照射などにより水中で強制的に分散されたモノマー油滴を水溶性開始剤を用いてそのまま重合する手法である。
- あらかじめモノマー相に疎水性機能材料を分散・溶解させておくと、機能材料を内包するポリマー粒子が得られる。

**ソープフリー乳化重合**

- 界面活性剤不在下、水溶性開始剤を用いて、水中でステレンなどの疎水性モノマーを重合する手法である。
- 疎水性モノマーにより粒径制御が難しく、官能基を粒子表面に露出させることが可能である。

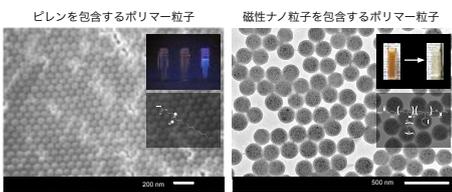
**分散重合**

- 分散安定剤が溶解した有機溶媒中で重合を開始し、析出したポリマーが凝集することにより一次核、二次核を形成させ、ポリマー粒子を合成する手法である。
- 分散安定剤や溶媒組成が粒径に与える影響が大きい。

不均一系ラジカル重合では、粒径制御されたポリマー粒子を定量的に得ることができる。

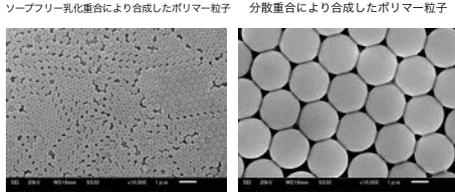
## 不均一系ラジカル重合による機能性ポリマー粒子の合成

### ミニエマルジョン重合による機能材料を包含するポリマー粒子の合成



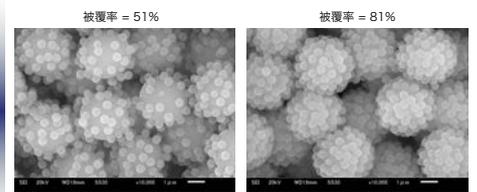
適切な界面活性剤（重合性界面活性剤、高分子界面活性剤など）を用いたミニエマルジョン重合により、単分散な機能性ポリマー粒子を合成することができる。

### ソープフリー乳化重合および分散重合による超単分散ポリマー粒子の合成



用途に適合する重合方法を適切に選択し、条件を最適化することにより、数nmから数十μmまでの粒径範囲で単分散性に優れたポリマー粒子を得ることができる。

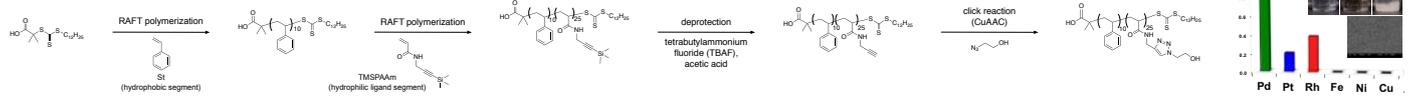
### 異種粒子間の凝集（ヘテロ凝集）により被覆率が制御された異形粒子



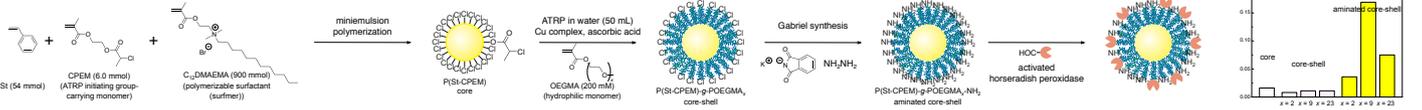
コア粒子とシェル粒子とのヘテロ凝集により、被覆率が制御されたラズベリー型異形粒子を調整することができる。LCD用スプレーサー粒子などに応用されている。

## リビングラジカル重合による構造制御されたポリマーの合成

### 可逆的付加断鎖移動(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer: RAFT)重合を利用した白金族金属吸着能を有するミセルの調製



### ポリマー粒子表面からの原子移動ラジカル重合(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)を利用した酵素の化学的固定化



平衡反応によりラジカル濃度が低く抑えられ、ラジカル重合がリビング的に進行し、分子量および分子量分布が制御されたポリマーを合成することができる。

固体材料表面に開始基を導入することにより、鎖長および末端構造が制御されたグラフト鎖を高密度に導入することができる。ブロックポリマーを合成することができ、ミセルやエマルジョンの調製に不可欠な乳化剤として利用することができる。

## リビングラジカル重合により表面修飾されたポリマー粒子を用いた複合化

CPEM content (mol% to St)	surface/initiator (mol%)	surface/initiator (groups/nm <sup>2</sup> )	surface/initiator (nm <sup>2</sup> /group)	chains/nm <sup>2</sup>	nm <sup>2</sup> /chain
5.5	1.1	0.21	4.7	0.16	6.1

CuAACによる蛍光ラベル化により、ATRP開始基およびグラフト鎖の表面密度を決定する手法を開発し、高密度にグラフトしていることが明らかになった。

金属錯体前駆体に対して触媒機能（加水分解・重合）を有するグラフト層の構築により、内径および外径を独立に制御可能な複合粒子および中空粒子を得ることができる。金属イオンに対する還元能を有するグラフト層を構築することにより、金属ナノ粒子（赤紫色を呈する金ナノ粒子）を担持する複合粒子を調整することができる。

## 転相乳化とコアセルベーションによるナノカプセルの調製

**表面張力および接触角から算出される拡張係数による反応系の設計**

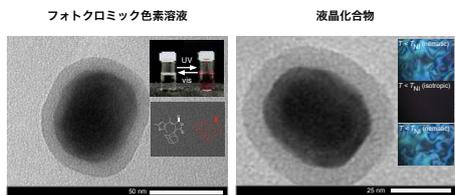
- core materials
- shell materials
- continuous phase

$S_1 = \gamma_{23} - (\gamma_{12} + \gamma_{13})$   
 $S_2 = \gamma_{31} - (\gamma_{23} + \gamma_{12})$   
 $S_3 = \gamma_{12} - (\gamma_{31} + \gamma_{23})$

non-engulfing:  $S_1 < 0, S_2 < 0, S_3 > 0$   
 partial engulfing:  $S_1 < 0, S_2 < 0, S_3 < 0$   
 complete engulfing:  $S_1 < 0, S_2 < 0, S_3 < 0$

内包物 (phase-1)、カプセル壁 (phase-2)、連続相 (phase-3) の相溶性と拡張係数 (s) からカプセル構造のモルフォロジーを予測し、反応系を設計する。

### 光学材料を内包するナノカプセルの調製



溶解度パラメーターおよび拡張係数から反応系を設計することにより、フォトクロミック色素が溶解した溶液および液晶化合物を内包するナノカプセルを調製する。

## 高分子分散材料の開発に向けた異分野との融合

高分子化学だけではなく、有機化学、物理化学、無機化学、界面化学、生化学などの分野から抽出した学際的エッセンスを融合させ、機能美を追求しながら、機能性高分子材料を設計、合成、評価し、実用的工業材料への応用を促進する。