

不均一相ラジカル重合とリビングラジカル重合との組み合わせによる 機能性高分子微粒子の調製

谷口 竜王^{*,†}

^{*}千葉大学大学院工学研究科 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33 (〒263-8522)

[†] Corresponding Author, E-mail: taniguchi@faculty.chiba-u.jp

(2016年3月29日受付, 2016年7月7日受理)

要 旨

高分子微粒子は、塗料、接着剤、電子素子、そして体外診断薬などさまざまな分野で利用される重要な分散材料である。優れた技術的側面だけでなく、経済性などの観点から、高分子微粒子は乳化重合などの手法で製造されてきた。不均一相ラジカル重合の進展とともに、表面官能基や制御された構造を有するコア-シェル型高分子微粒子が開発されてきた。近年では、リビングラジカル重合による高分子微粒子の表面修飾も検討されている。本稿では、原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) による高分子微粒子表面からのグラフト重合に関するいくつかの研究報告を紹介する。また、転相温度 (Phase Inversion Temperature: PIT) 乳化法により得られるoil-in-water (O/W) 型エマルションモノマー油滴の重合による高分子微粒子合成についても述べる。

キーワード：コア-シェル型高分子微粒子、不均一相ラジカル重合、グラフト重合、原子移動ラジカル重合 (ATRP)、転相温度 (PIT) 乳化法

1. はじめに

高分子微粒子およびその水分散液であるラテックスは、塗料や接着剤など比較的大量に生産される工業用分散材料の一つであるが、近年ではカラム充填剤、臨床検査薬、電子デバイスなど高付加価値材料への応用も盛んになっている。大きな比表面積を有するサブミクロンサイズの高分子微粒子のコロイド特性は、微粒子表面の物理化学的特性に依存しており、粒子表面の官能基および高分子鎖を制御する技術はきわめて重要である。ここ数年、リビングラジカル重合 (Living Radical Polymerization: LRP) を高分子微粒子表面からのグラフト重合に適用する研究が活発に行われている。本稿では、その中からいくつかの興味深い研究報告とわれわれの研究室で得られた知見などを紹介する。

2. リビングラジカル重合による 高分子微粒子表面からのグラフト重合

高分子微粒子表面に物理化学的性質の異なるグラフト鎖が導入されたコア-シェル型粒子の調製法は、微粒子表面を修飾

する有力な手法の一つである。最も簡便な手法は、高分子微粒子合成時にシェル層を形成する機能性モノマーを追添加することであるが、組成が連続的に変わるだけでなく、グラフト鎖の分子量や密度の制御、媒体中にポリマーが残存することなどが問題となっており、現在では表面グラフト重合が注目されている。表面グラフト重合は、既成の高分子と表面の官能基の反応による“grafting-to”法と、表面に化学的に固定された開始基からの重合反応による“grafting-from”法に大別することができる。“grafting-to”法では、あらかじめ合成した分子量分布の狭いポリマーを用いることにより、均一な長さのグラフト鎖を導入することができるという利点があるが、溶液中に溶解した高分子鎖の広がりのためグラフト密度に限界がある。一方、“grafting-from”法では高密度なグラフト鎖の構築が可能となるが、グラフト鎖長の制御が問題となる。そこで、近年では分子量および分子量分布を制御することができるLRPを“grafting-from”法に応用した研究が活発に行われている。ここでは、原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)¹⁻⁸⁾ による高分子微粒子の表面修飾法 (図-1) に関する報告を紹介する。

2.1 原子移動ラジカル重合によるグラフト重合

ATRPによる高分子微粒子表面からのグラフト重合の最初

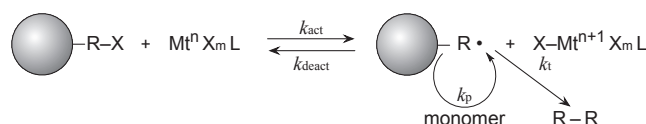


図-1 粒子表面からのATRPによるグラフト重合



〔氏名〕 たにぐち たつお
〔現職〕 千葉大学大学院工学研究科 准教授
〔趣味〕 写真撮影
〔経歴〕 東北大学大学院工学研究科博士課程修了、山形大学工学部助手、文部省在外研究員 (リヨン高等師範学校フランス国立科学研究所)、千葉大学工学部助教授を経て、現職。専門は、高分子化学、界面化学。所属学会は、高分子学会、日本化学会、接着学会など。