

平成 26 年度 実用化研究報告書

「リビングラジカル共重合法を用いた無機ナノ粒子の有機無機複合粒子化」

東北大学 多元物質科学研究所
助教 有田稔彦

【概要】

実用高分子材料の殆どはフィラーを含んでいる。フィラーの役割は、増容量、着色、補強等々多岐にわたっており、より高機能・高性能化のためには、ただ分散性を高めるだけでは不十分で、求める物性に合わせた精緻なフィラー（特に表面）設計に基づく機能化フィラーを作製する必要がある。ところが、現状ではフィラーとしての用途に対応可能な程、大量に効率よく微粒子の表面を機能化する技術が未成熟であり、開発が待たれている。

フィラーによる高分子材料の高機能化・高性能化を達成するために、高分子による表面機能化フィラーを従来にない高効率で作製する技術開発に取り組んでいる。溶液中の微粒子分散に有利と考えられている界面活性剤等による表面処理法ではなく、高分子中での分散に有利と考えられる高分子によるフィラーの表面被覆法をロスなく行う方法を開発し、加工成形プロセスにおけるハンドリングの良さと、成形後製品における物性の良さを両立可能なフィラーを作製することを目指している。

本実用化研究においては、主に以下の2点に照準を絞って研究を行った。

- ① 粒子共存重合法の工業への技術移転による高分子機能化フィラー大量生産
- ② 粒子共存重合法による高分子機能化フィラーの用途探索

① 粒子共存重合法の開発＝高分子表面機能化フィラーの誕生[1]

本研究で開発した粒子共存制御ラジカル重合法は、乾燥粉体状のナノ粒子原料から、わずか1段階のリビングラジカルブロック共重合操作によって、手軽で安価、かつ大量に、高分子により表面を被覆機能化した無機ナノ粒子を作製することが出来る。この世界的に見ても例を見ない画期的方法により、これまでの高分子表面機能化ナノ粒子フィラーでは困難であった、原料の安定供給が可能になり、実用化への道が大きく開けた。実用化研究の成果を説明する前に、今一度簡単に粒子共存重合法についておさらいをしておきたい。

これまで世界におけるナノ粒子の高分子による表面機能化法は、すべてナノ粒子表面へ高分子鎖を何らかの形で固定化するというコンセプトの元、検討が行われてきた。微粒子へのグラフト重合により得られた高分子固定化微粒子の高い分散安定性は予見された通り高く、製造コストの問題を度外視すると、大きな成功を収めているといっても過言ではない。ただし、高分子固定化による利点はある程度は実証されてきたが、高分子鎖を粒子表面に固定化するには、セラミックス表面と高分子鎖の間に接合サイトを持たせねばならず、固定化する以上は、どうしてもプロセスが多段階にならざるを得ない。これが、コストの大幅な増

加を招き、実用には程遠い状態にあった。申請者はその状況を受け止め、高分子の固定化戦略を一から洗い直すことにした。

高分子鎖をブラシ状に粒子表面に固定化（片末端固定）して擬似高分子化に近い機能化粒子を得る方法には、グラフト重合（図1上段 A）の他に、末端変性高分子鎖や両親媒性ブロック共重合体を用いる方法（図1上段 B）がある。グラフト重合が化学者の発想に基づく方法であるとすれば、この末端変性高分子鎖や両親媒性高分子鎖を用いる方法は、（そのような高分子を購入して使用する人が多いという意味で）応用物理学者的手法であると言える。この後者の方法は、末端変性高分子鎖や両親媒性ブロック共重合体といった高価な材料を使うため、コスト面ではなかなか厳しいが、高分子被覆した微粒子の分散安定性は高く、グラフ

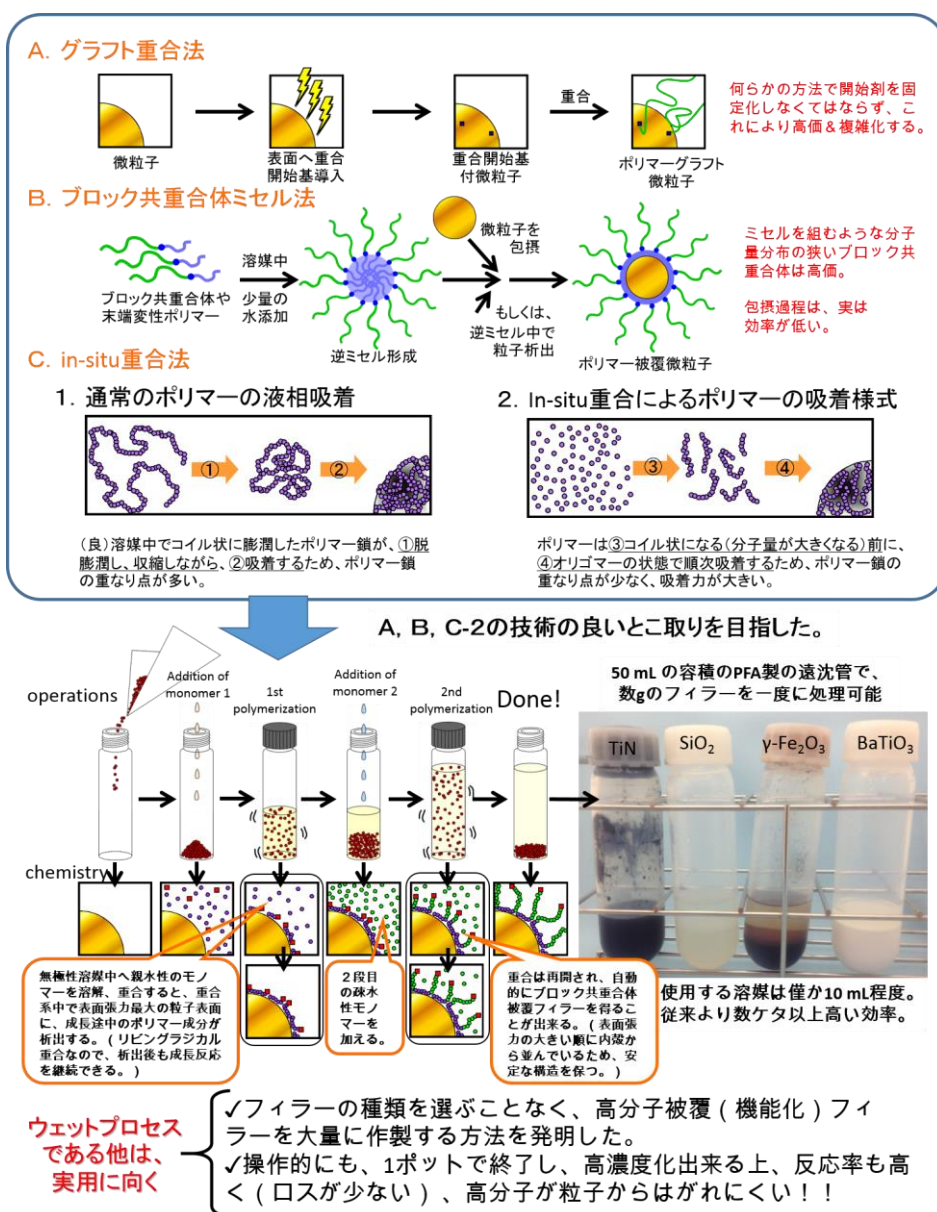
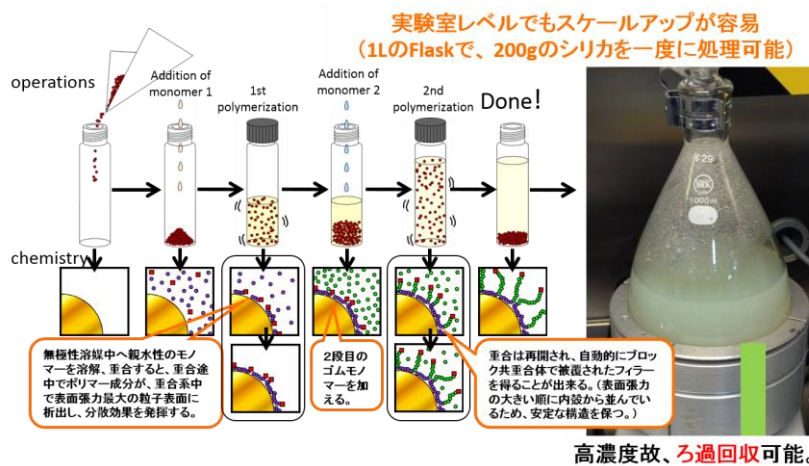


図1 粒子共存重合法の着想（上段）と、試験結果（下段）

ト重合したものとは比べても遜色ない。この点に注目しない手は無いので、このブロック共重合体（末端変性高分子）を使う技術を参考にすることにした。もう一つ、注目すべき技術として、表面近傍での in-situ 重合（図1上段 C）に着目した。この方法は知る人は知っている方法[2]で、高分子を合成した後に付与（コーティング）するよりも、強固に高分子膜を表面に作製できる特長がある。私はこれらの技術を参考にし、そのすべての好いとこ取りをすることで、高分子固定化ナノ微粒子をその性能を出来る限り犠牲にすることなく、安価で大量に作製する手段を開発した。それが粒子共存重合法である。

そして開発した手法の概略は、図1下段に示した。疎水溶媒中に微粒子（無機ナノ微粒子の大半は親水性）を分散させ、モノマーの状態では疎水溶媒に溶解するものの、重合すると析出する種類の高分子を、微粒子共存下のリビングラジカル重合で重合し、1段目の微粒子への接着（吸着）層を形成する。その後、2段目として混合ターゲットである高分子と同一の疎水系モノマーを重合することで、目的高分子に安定分散する高分子被覆微粒子を作製する手法である。この手法は、例えば酸素を取り除いたグローブボックスを用いれば、原料を持ち込み、1ポットで重合するだけの大変簡単な手順で終了し、また、処理の際の微粒子濃度も従来のコーティング法等と比べても数ケタ高い濃度で（グラフト重合と比べると5ケタ程度は高い濃度で）高分子被覆処理が出来る。また、付与したブロック共重合体は in-situ 重合により微粒子表面に接着させるため、ブロック共重合体を合成後に被覆したものよりもより強固に微粒子表面に接着しており、被覆操作後のハンドリングにおける自由度も高い。更に、1段目の微粒子への接着（吸着）層を形成時に、強力なせん断力を溶液にくわえることで、粒子

のサイズによっては単分散に限りなく近い分散粒子を得られることや、原理上制約が少ないため、乾燥粉体状のナノ粒子原料の種類及びその作成法に依存せずに高分子被覆出来るなど、多くの従来法に無い利点を有していることが分かった。



高分子被覆フィラーを潤沢に用途開発へ利用可能に！

図2 粒子共存重合法は生産性が高く工業向き

① 粒子共存重合法の工業への技術移転による高分子機能化フィラー大量生産

粒子共存重合法の社会への還元＝実用化を加速すべく、プラントでの重合に向けた重合条件の最適化と、工業への粒子共存重合法の技術移転活動とを行った。図2に示すように、

実験室内でスケールアップや工業用モノマー、溶媒等を用いた試験は順調に終わることが出来た。また、原材料費の中で懸念材料であった RAFT 重合触媒(以下 RAFT 剤、Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization) の価格も、有機硫黄化合物の合成に明るい企業との共同開発により、現実的なレベルまで価格を下げることが分かった[3]。(RAFT 重合の特許の問題は別。)

以上、原材料費としては問題点がなくなった粒子共存重合を、数社の企業に粒子共存重合法の技術移転を行い、表面に両親媒性ブロック共重合体を持つシリカフィラーの工業生産化に取り組んだ。現在、パイロットプラントを稼働しての試作を行うところまで検討が進んできている。これにより、1 度に数十 kg の表面機能化シリカフィラーを生産できるようになってきている。

② 粒子共存重合法による高分子機能化フィラーの用途探索[4,5]

粒子共存制御ラジカル重合法による表面機能化フィラーは、その適用範囲の広さから多くの実用高分子材料に利用可能と考えていたが、まずは、一つでもきらりと光る成果(実用展開)を出すため、典型的な高分子材料であり、かつ、ゴム弾性を示す唯一無二の材料であるゴムを粒子共存重合法による表面機能化シリカにより改良し、新奇ゴム補強技術として確立することに集中した。

現在、省燃費タイヤのトレッド用ゴムはシリカフィラーを用いた補強法が主流となっているが、このシリカフィラーの表面をシランカップリング剤で改質し、ゴムへの相溶性を高める技術しかり、これまでのゴム(タイヤ)技術のほとんどが欧米発祥の基幹技術によって進歩してきている(図3)。本研究による粒子共存重合法で高分子を表面に付与したシリカフィラーがトレッドオフであるタイヤの「低転がり抵抗性(省燃費性=低周波数領域における低発熱性)」と、「高ウェットグリップ性(制動性能=高周波数領域での高発熱性)」とを溶離高次元に両立できれば(図4参照)、それは、

日本発のゴム技術がゴム開発史に刻まれることであり、タイヤのみならず日本の自動車産業の国際競争力を著しく高めることに貢献できる。また、ゴムで有用なフィラーであることを示すことが出来れば、他の多くの高分子材料にも有効であることが予見できるため、粒子

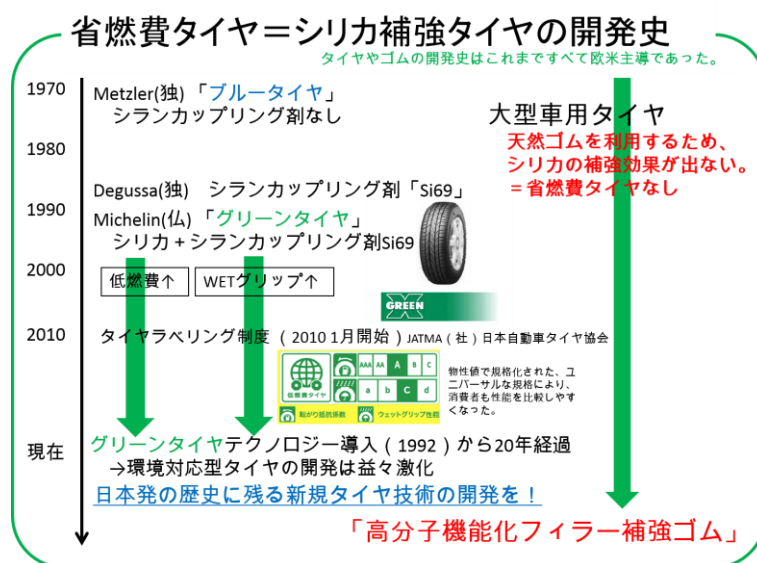


図3 省燃費タイヤの研究開発史

共存重合法による機能化フィラーの最重要用途として、研究を行った。

技術移転の過程で生産された表面機能化シリカにより補強されたゴムは、従来法では効果が小さかった天然ゴムでもたいへん良好に補強でき、省燃費性と高グリップ性を両立できることを示唆する結果を得た。現在大型乗用車タイヤ作製に必要な量のゴムコンパウンドを作製できるようになってきており、成型加工

におけるいくつかの問題点を克服することで、自動車に実装できるタイヤの試作が出来る一歩手前まで開発が進んでいる。

<今後の展望>

粒子共存制御ラジカル重合法により、(粉体状) ナノ粒子表面に制御ラジカル重合を駆使し、従来よりも自由な組み合わせで高分子鎖を付与し、微粒子の機能化を果たせるようになった。実用高分子材料の大半がフィラーを必要としている現状を鑑みると、粒子共存制御ラジカル重合法をフィラーに対して適用し、より高性能なフィラーを工業生産することで、多くの高分子材料の物性(性能)を向上させることが可能であると考えており、その方向で粒子共存制御ラジカル重合法による高分子機能化ナノフィラーの利用を推進すべく、研究開発を進めている。

<参考文献>

- [1] T. Arita, Chem. Lett., 42, 801 (2013). Selected as an Editors' choice; 特願 2012-178196, WO/2014/025045.
- [2] e.g., I. Ichinose, T. Kunitake, Adv. Mater, 11, 413 (1999).
- [3] 有田稔彦, 大川恭嗣, 第 23 回ポリマー材料フォーラム予稿集 (2014) 等.
- [4] 有田稔彦, 岡松隆裕, 第 22 回ポリマー材料フォーラム予稿集 (2013) 等; 特願 2013-180445, WO/2015/029909.
- [5] 渡部大輝, 宮川佳奈, 有田稔彦, 増原陽人, 第 61 回 応用物理学会春季学術講演会 (2014) 他; 特願 2014-019376.

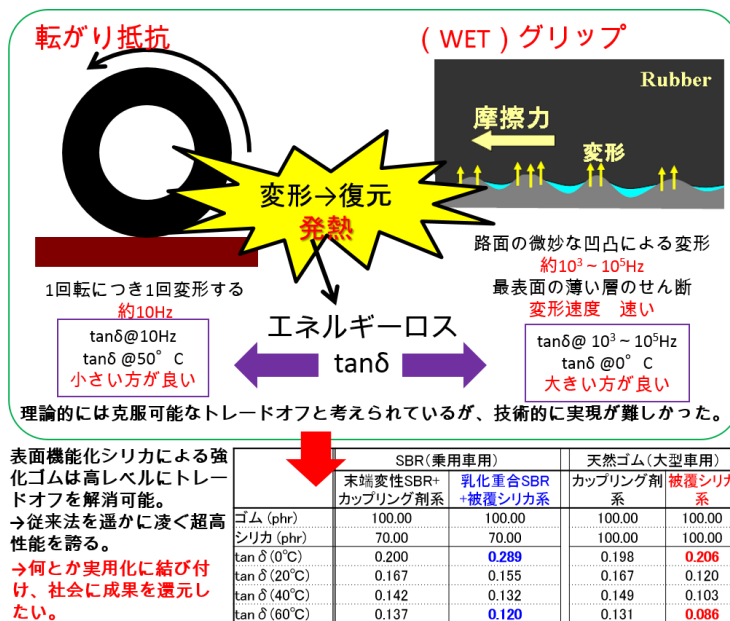


図3 粒子共存重合法による機能化シリカフィラーは省燃費タイヤに有効な新補強法である



有田 稔彦 (ありた としひこ) 博士 (理学)
 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
 東北大学 多元物質科学研究所 助教
 電話/FAX : 022-217-5629 電子メール : tarita@tagen.tohoku.ac.jp