

コア粒子表面にグラフトされたシェル層を触媒に利用した複合粒子の調製

Preparation of hybrid particles by using shell layers grafted on core particles as catalysts

千葉大学大学院工学研究科 准教授 谷口 竜王

Tatsuo TANIGUCHI (Associate Professor)

Graduate School of Engineering, Chiba University

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、塗料や接着剤などに使用される重要な工業用分散材料のひとつであるが、液晶ディスプレイ用スプレー、カラム充填剤、臨床検査薬などの高付加価値材料への応用も盛んになっている。また、近年では有機化合物と無機化合物の特性を兼ね備えた有機/無機複合材料のテンプレートとして、様々な分野で利用されている。高分子微粒子とシリカやチタニアなどの金属酸化物との複合化については、カチオン性高分子微粒子へのシリカの吸着、シラノール基を有するモノマーとの共重合など様々な手法が提案されており、大きな比表面積を有する高分子微粒子のコロイド特性を支配する粒子表面の物理化学的特性の重要性が指摘されている。

粒子の表面組成が内部組成と異なるコア-シェル型構造を有するラテックス粒子は、高分子微粒子の用途を拡大することが期待され、多種多様な表面修飾法が開発されており、なかでも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、予め調製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の増加に限界がある。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。近年では、分子量および分子量分布を制御する

ことのできる制御/リビングラジカル重合 (Controlled/Living Radical Polymerization: CRP) を“grafting-from”法に応用した研究が活発に行われている。CRPの進展とともに新しい重合系が数多く開発されており、遷移金属錯体を用いた原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)、連鎖移動剤を用いた可逆的付加開裂連鎖移動 (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer: RAFT) 重合、そして安定ニトロキシドを用いたニトロキシド媒介重合 (Nitroxide Mediated Polymerization: NMP) は、精力的に研究されている。

我々は、ソープフリー乳化重合などのラテックス合成法により調製したコア粒子表面からの ATRP による各種モノマーのグラフト重合を行い、コア粒子表面にグラフトされたシェル層をシリカ生成の反応場および堆積場として利用した有機/無機複合粒子の調製について検討してきた。本稿では、ATRP 開始基を有する高分子コア粒子の合成、高分子微粒子表面からの ATRP によるコア-シェル粒子の調製、そして無機材料との複合化について紹介する。

2. ATRP 開始基を有するコア粒子の合成

ラテックス合成法として最もよく知られている乳化重合は、界面活性剤 (乳化剤) 水溶液中で水溶性開始剤を用いて油溶性モノマーを重合する手法である。乳化重合の動力学的研究は、Harkins の定性的な反応機構を基盤とする Smith-Ewart の定量的な解析により進展し、モノマーで膨潤した高分子微粒子が主要な生長場とし

て重合反応が進行することが示されている¹⁾。乳化重合において界面活性剤はミセル形成など重要な役割を果たしている一方で、界面活性剤の脱離による泡立ちやブリードアウト、バイオメディカル分野における応用ではタンパク質の変性などの問題が指摘されている。このような問題を解決する方法として、界面活性剤を使用しない乳化重合であるソープフリー乳化重合が広く行われている。油溶性モノマーの代表であるstyrene (St) もわずか(0.03wt%)ながら水に溶解するため、水相中でStの重合が進行する。高分子鎖が臨界鎖長まで生長すると析出して核を生成するが、開始剤由来の親水基が核の表面に露出したミセル類似構造を形成するため、以降は乳化重合と同様の過程を経てポリマー粒子となる(均一相核生成プロセス)。ソープフリー乳化重合の利点として、図1に示す様々な機能性モノマーとの共重合による高分子微粒子表面への官能基および反応性基の導入と、水溶性モノマーを添加することによる高分子微粒子の粒径制御をあげることができる²⁾。

ATRP 開始基を高分子微粒子表面に導入する方法として、ATRP 開始基を有するモノマーとの乳化重合、シード重合、懸濁重合、さらには粒子表面の官能基の変換などが報告されているが、我々はソープフリー乳化重合の特徴を活かして、重合開始時に粒径制御に使用する水

溶性モノマーを仕込み(batch)、重合開始後に機能団を導入するために機能性モノマーを追加して加える(shot addition)手法を組み合わせた高分子微粒子合成を行っている³⁾。粒径を制御するためにカチオン性の *N*-*n*-butyl-*N*-2-methacryloyloxyethyl-*N,N*-dimethylammonium bromide (C₄DMAEMA)、表面に ATRP 開始基を導入するために 2-(2-chloropropionyloxy) ethyl methacrylate (CPME)、開始剤に 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (V50)を用いたStのソープフリー乳化重合により、高分子微粒子を合成した(図2)。Stに対するC₄DMAEMA仕込み濃度の増加とともに高分子微

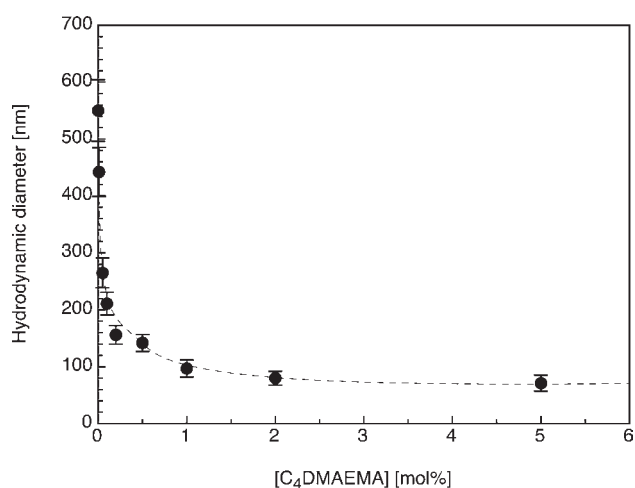


図3 ソープフリー乳化重合における水溶性モノマーC₄DMAEMA仕込み濃度による高分子微粒子の粒径制御

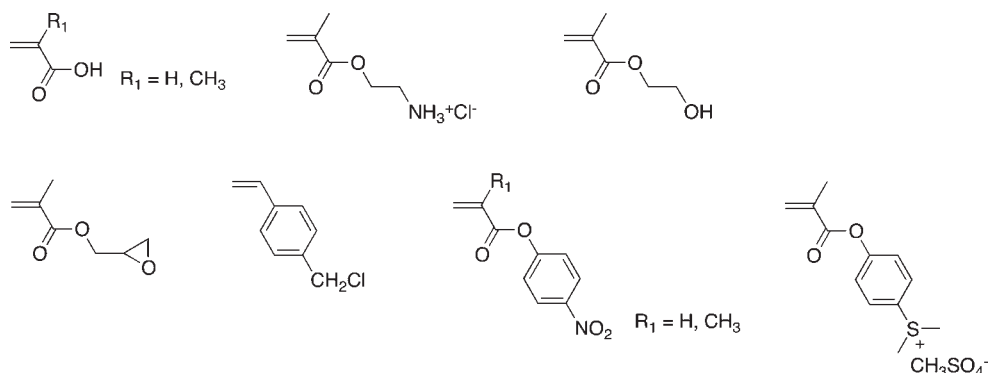


図1 高分子微粒子表面に官能基および反応性基を導入する際に使用される機能性モノマー

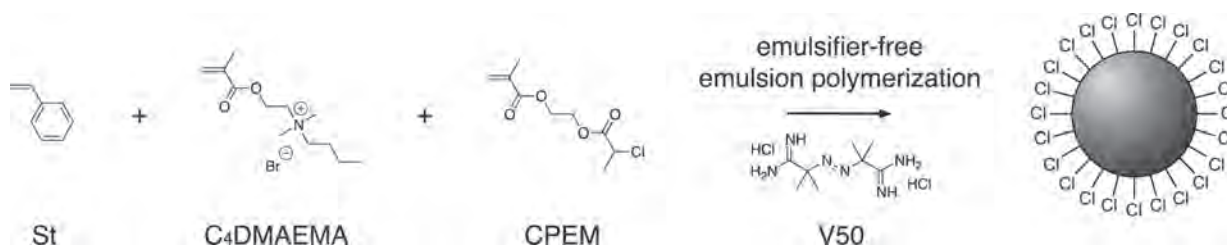


図2 ソープフリー乳化重合による ATRP 開始基を有する高分子微粒子の合成

粒子の粒径は減少しており、水溶性モノマーの添加量によりサブミクロンサイズの高分子微粒子の粒径を制御することが可能であることがわかる(図3)。¹H NMR測定より、高分子微粒子にはATRP開始基を有するCPEMがStに対して10 mol%程度まで定量的に共重合されることが示されている。

3. ATRPによる高分子微粒子表面からのグラフト重合

ATRPは、澤本、Matyjaszewski、そしてPercecらにより開発され、現在ではブロックポリマー、グラフトポリマー、星形ポリマーなど様々な形態の高分子が開発されている⁴⁾。ATRPでは、ドーマント種(P_n-X)のハロゲンが遷移金属錯体($Mt^n X_n \text{ Ligand}$)に引き抜かれることにより、活性種である生長炭素ラジカル($P_n\cdot$)が生成し、重合が進行する。ドーマント種と活性種の平衡によりラジカル濃度が低く保たれるため、ラジカルどうしの二分子反応である停止反応が一次反応である生長反応に対して相対的に抑制され、リビング的にラジカル重合が進行する(図4)。これまでにATRPに適用できるモノマーの種類、開始剤、錯体など重合系の設計に関する研究が行われており、総説などにまとめられている。

高分子微粒子表面からのATRPによるグラフト重合では、目的とする用途に適合するモノマーを選択することが重要である。我々は、PEGマクロモノマー、糖骨格を有するモノマーのATRPによるグラフト重合を検討してきたが、無機材料との複合化には水溶性の2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA)に

着目している。DMAEMAを用いたポリマーのテンプレートとしては、ArmesらによるDMAEMAと疎水性の2-(*N,N*-diisopropylamino)ethyl methacrylateとのブロックポリマーからなるポリマーミセル、四級化したDMAEMAとacrylamideとのマイクロゲルなどが報告されているが、いずれもシリカとの静電吸着を基盤とした複合化である⁵⁾。DMAEMAは側鎖にジメチルアミノ基を有しており($pK_a = 7.4$)、DMAEMAの重合により得られるポリマーPDMAEMAが水溶液中でプロトン化すると、PDMAEMA周辺における水酸化物イオンの局所濃度が高く、コア粒子表面にグラフトしたPDMAEMAシェル層内で選択的にシリカやチタニアなどの金属酸化物の前駆体である金属アルコキシドが加水分解と重縮合が進行することが期待できる(図5)。また、ジメチルアミノ基の還元作用を利用した金属イオンの還元による複合化も可能であることも別途報告している⁶⁾。

図3に示したATRP開始基を有するラテックス粒子を用いて、DMAEMAの表面開始ATRPを行ったところ、それぞれ100 nm程度までシェル層の厚みを増加させることができた。また、¹H NMRによりグラフト量を測定したところ、DMAEMA仕込み量とともにStに対して30 mol%程度まで増加しており、コアの粒径とシェルの厚みを独立に制御することが可能であった。なお、高分子微粒子表面のATRP開始基密度を見積もる方法としては滴定法しか報告されていないが、クリックケミストリーと蛍光法とを組み合わせた我々の評価手法では、0.2 groups/nm²程度であり、準濃厚ブラシ密度に相当するグラフト鎖の導入が可能であると考えられる。

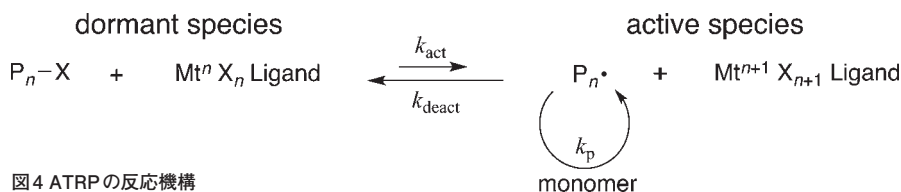


図4 ATRPの反応機構

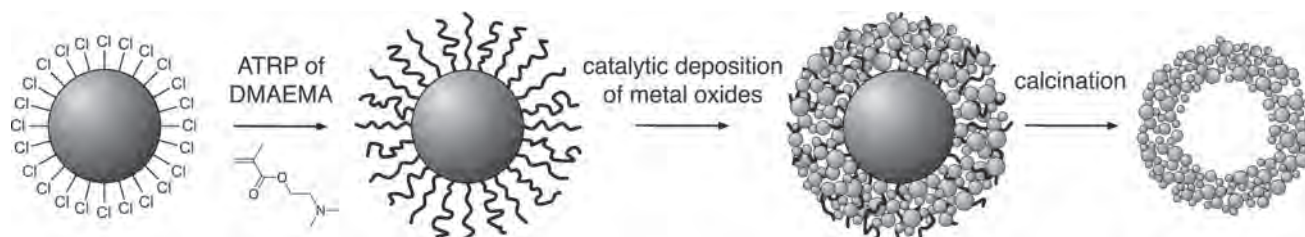


図5 コア-シェル粒子をテンプレートに用いた有機/無機複合粒子および中空粒子の調製

4. コア粒子表面にグラフトしたシェル層における金属酸化物の触媒的担持による複合化

はじめに、コア-シェル型の高分子微粒子とシリカとの複合化について検討した。コア-シェル粒子の水/methanol分散液にtetraethoxysilane (TEOS)を加え、シリカとの複合化を行った。複合化に最適な反応条件を検討したところ、60/40 (v/v)の混合溶媒中、20°Cで48 h反応させることにより、均一なモルフォロジーを有する有機/無機複合粒子を得ることができた(図6)⁷⁾。

本手法は、tetra-*n*-butyl titanate (TnBT)を用いたチタニアとの複合化も可能である⁸⁾。なお、TEOSと比較してTnBTの加水分解と重縮合の反応速度が大きいことが知られており、acetylacetoneを少量添加して検討し

た。熱重量分析装置(TGA)により測定したコア-シェル粒子1個あたりに担持されたシリカの重量は、コア粒子とは無関係にPDMAEMAグラフト量に比例した(図7)。コア粒子表面には親水性モノマーC₄DMAEMAおよび開始剤V50に由来する四級アンモニウム基およびアミジン基が存在するため、チタニアが静電的に吸着する機構も考えられるが、PDMAEMAグラフト量が0であるコア粒子表面に担持されたチタニアの重量(切片)はきわめて小さく、PDMAEMAグラフト層がTnBTの加水分解と重縮合の効果的な触媒として機能することにより、チタニアが担持されていることがわかる。また、500°Cでポリマー成分を熱分解すると、5~10nm程度の大きさを有するチタニア結晶から成る中空粒子を得ることができた(図8)。

X線回析(XRD)測定によりチタニアの結晶構造を評

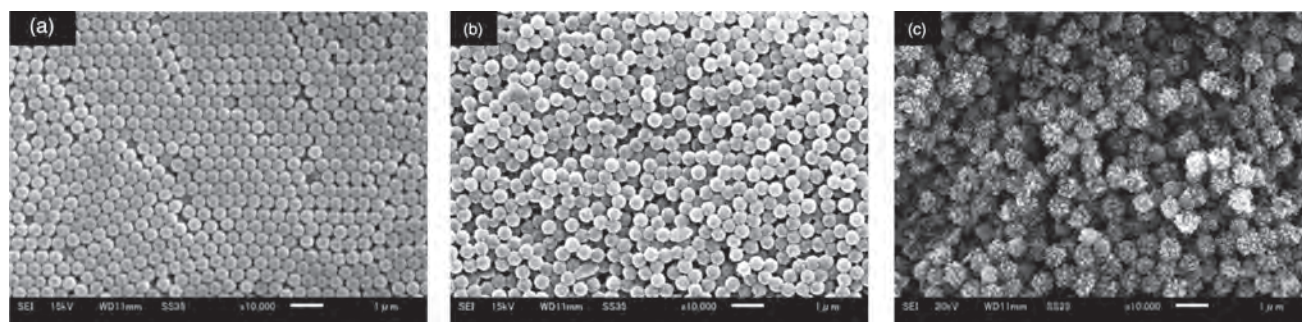


図6 各種粒子のSEM写真。(a)コア粒子、(b)コア-シェル粒子、(c)有機/無機複合粒子

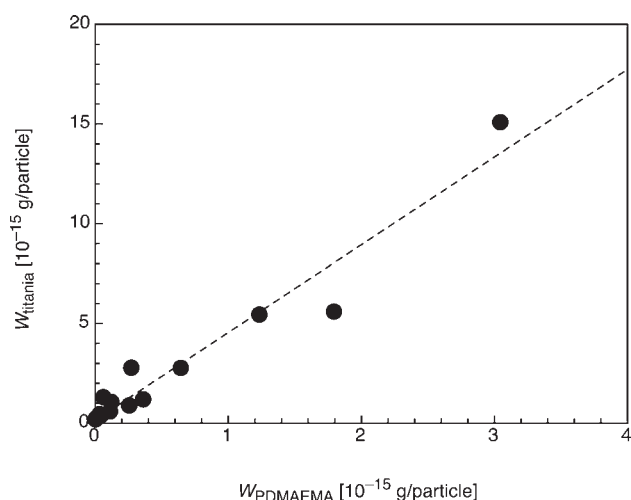


図7 コア-シェル粒子のPDMAEMAグラフト量に対するチタニアの担持量

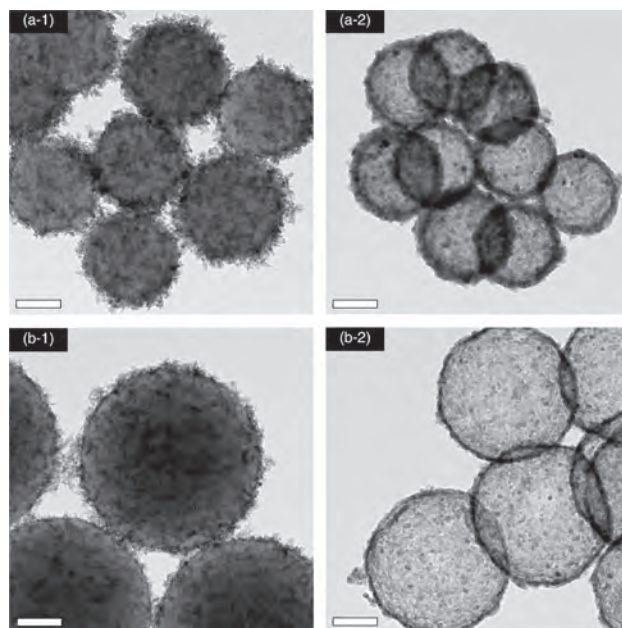


図8 各種粒子のTEM写真。粒径の小さなコア-シェル粒子(流体力学的直径 $d_{core}=211\text{nm}$, $d_{core-shell}=342\text{nm}$)から調製した(a-1)有機/無機複合粒子および(a-2)チタニア中空粒子。粒径の大きなコア-シェル粒子($d_{core}=442\text{nm}$, $d_{core-shell}=619\text{nm}$)から調製した(b-1)有機/無機複合粒子および(b-2)チタニア中空粒子。Scale bars 100nm

価したところ、コア-シェル粒子および加熱前の複合粒子は 20° 付近にアモルファスあるいは長周期構造を持たないガラスに見られるハローパターンが現れているだけであったが、加熱処理後の中空粒子では光活性を示すアナターゼ型のチタニアに特徴的なピークを観察することができた(図9)。また、ルチルやブルックaitなど他の構造がないことから、純度の高いチタニア中空粒子が得られていると考えられる。グラフトポリマーを触媒として利用する本手法は、従来までのチタニア中空粒子調製法とは異なる手法として有効であることが示された⁹⁾。

また、テンプレートの形状をどの程度まで反映することができるのか検討するために、異種粒子間凝集体(ヘテロ凝集体)を用いた複合粒子および中空粒子の調製を試みた(図10)¹⁰⁾。なお、ミクロンサイズのコア粒子および ATRP 開始基を有するミクロンサイズのシェル粒子は、それぞれ St の分散重合および前述のソープフリー乳化重合により合成し、被覆率の異なるヘテロ凝集体を調製した。被覆率の低いヘテロ凝集体(a-1)では、コア粒子上にシェル粒子表面のPDMAEMAグラフト層が孤立して存在しているため、複合化粒子を熱分解すると表面に空孔構造を有するサブミクロンサイズのシリカ中空粒子(a-2)が

得られた。一方、被覆率の高いヘテロ凝集体(b-1)では、シェル粒子表面で連続的なPDMAEMAグラフト層が形成されるために、ミクロンサイズのラズベリー型のシリカ中空粒子(b-2)が得られた。破断面を観察すると、コア粒子とシェル粒子とが接する部分にはシリカが堆積せず、内壁に多数の空孔が形成されていた。以上の結果より、固体材料表面にグラフトしたPDMAEMA シェル層の触媒作用を利用した本手法は、テンプレートの形状を反映した有機/複合粒子および無機中空粒子の調製法として有用であると示された。

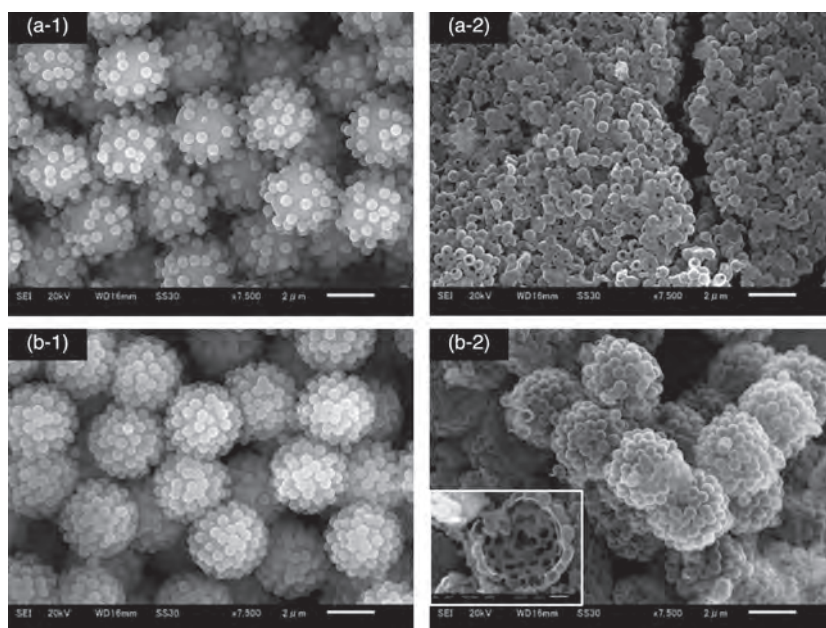


図10 被覆率(θ)の異なるヘテロ凝集体をテンプレートに用いて調製したシリカ中空粒子のSEM写真。(a-1):ヘテロ凝集体($\theta = 0.51$), (a-2):サブミクロンサイズの空孔を有するシリカ中空粒子, (b-1):ヘテロ凝集体($\theta = 0.81$), (b-2):ミクロンサイズのラズベリー型シリカ中空粒子とその内部構造(inset)

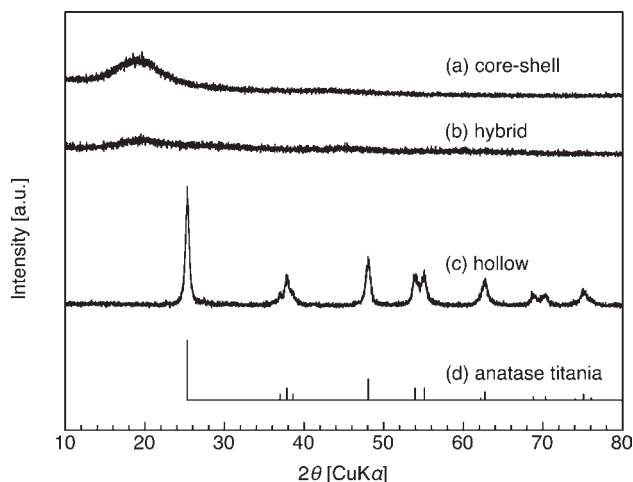


図9 各種粒子のXRDパターン。(a)コア-シェル粒子, (b)有機/無機複合粒子, (c)チタニア中空粒子, (d)アナターゼチタニア(from the International Center for Diffraction Center)

5. おわりに

本稿では、サブミクロンサイズの高分子微粒子を用いたDMAEMAの表面開始ATRPによりコア-シェル粒子を合成し、PDMAEMAの触媒活性を利用した有機/無機複合粒子および無機中空粒子の調製について報告した。コア粒子表面にグラフトされたPDMAEMA シェル層をアト(10^{-18})リットルスケールの触媒的反応容器として利用することにより、テンプレートの形状を反映した各種粒子のモルフォロジーの制御が可能であった。今後は、テンプレートの構造を厳密に分析し、機能と構造との関連性から複合粒子および中空粒子の高機能化を図る必要があると考えられる。これらの技術の進展とともに

に反射防止材料や断熱材などの工業製品だけでなく、バイオなどの他分野でも高分子微粒子を利用した複合材料の開発が発展していくことを期待したい。

最後に、本稿で紹介した研究を支援していただいた積水化学工業株式会社、花王株式会社、新日鐵住金化学株式会社(旧新日鐵化学株式会社)、新中村化学工業株式会社に深く感謝いたします。

参考文献

- (a) Harkins, W.D. *J. Chem. Phys.* 1945, 13, 381-382. (b) Harkins, W.D. *J. Chem. Phys.* 1946, 14, 47-48. (c) Harkins, W.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 1428-1444. (d) Smith, W.V.; Ewart, R.H. *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 592-599.
- (a) Ceska, G. W. *J. Appl. Polym. Sci.* 1974, 18, 427-437. (b) Ceska, G. W. *J. Appl. Polym. Sci.* 1974, 18, 2493-2499. (c) Ganachaud, F.; Sauzedde, F.; Elaïssari, A.; Pichot, C. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 65, 2315-2330. (d) Sauzedde, F.; Ganachaud, F.; Elaïssari, A.; Pichot, C. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 65, 2331-2342. (e) Chu, H.-H.; Ou, E.-D. *Polym. Bull.* 2000, 44, 337-344. (f) Imroz Ali, A.M.; Tauera, K.; Sedlak, M. *Polym.* 2005, 46, 1017-1023. (g) Zurlová, E.; Bouchal, K.; Zdenkova, D.; Pelzbauer, Z.; Svec, F.; Kálal, J.; Batz, H.G. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1983, 21, 2949-2960. (h) Mouaziz, H.; Larsson, A.; Sherrington, D.C. *Macromolecules.* 2004, 37, 1319-1323. (i) Verrier-Charleux, B.; Graillat, C.; Chevalier, Y.; Pichot, C.; Revillon, A. *Colloid Polym. Sci.* 1991, 269, 398-405. (j) Delair, T.; Marguet, V.; Pichot, C.; Mandrand, B. *Colloid Polym. Sci.* 1994, 272, 962-970. (k) Kashiwabara, M.; Fujimoto, K.; Kawaguchi, H. *Colloid Polym. Sci.* 1995, 273, 339-345. (l) Nakahama, K.; Kawaguchi, H.; Fujimoto, K. *Langmuir.* 2000, 16, 7882-7886. (m) Nagai, K.; Ohashi, T.; Kaneko, R.; Taniguchi, T. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1999, 153, 133-136. (n) Herold, M.; Brunner, H.; Tovar, Günter E.M. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 770-778.
- (a) Guerrini, M.M.; Charleux, B.; Vairon, J.-P. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 669-674. (b) Taniguchi, T.; Kasuya, M.; Kunisada, Y.; Miyai, T.; Nagasawa, H.; Nakahira, T. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces.* 2009, 71, 194-199. (c) Taniguchi, T.; Kunisada, Y.; Shinohara, M.; Kasuya, M.; Ogawa, T.; Kohri, M.; Nakahira, T. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2010, 369, 240-245. (d) Jayachandran, N.K.; Takacs-Cox, A.; Brooks, D.E. *Macromolecules* 2002, 35, 4247-4257. (e) Cheng, Z.; Zhu, X.; Shi, Z.L.; Neoh, K.G.; Kang, E.T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 7098-7104. (f) Min, K.; Hu, J.; Wang, C.; Elaïssari, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2002, 40, 892-900. (g) Sonmez, H.B.; Senkal, B.F.; Sherrington, D.C.; Bicak, N. *React. Funct. Polym.* 2003, 55, 1-8. (h) Senkal, B.F.; Bicak, N. *Euro. Polym. J.* 2003, 39, 327-331. (i) Zheng, G.; Stöver, H.D.H. *Macromolecules.* 2002, 35, 6828-6834. (j) Zheng, G.; Stöver, H.D.H. *Macromolecules.* 2002, 35, 7612-7619. (k) Bontempo, D.; Tirelli, N.; Masci, G.; Crescenzi, V. *J. A. Hubbell, Macromol. Rapid Commun.* 2002, 23, 417-422. (l) Ahmad, H.; Saito, N.; Kagawa, Y.; Okubo, M. *Langmuir.* 2008, 24, 688-691. (m) Chen, Y.; Kang, E.-T.; Neoh, K.-G.; Greiner, A. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 113-117.
- (a) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules.* 1995, 28, 1721-1723. (b) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules.* 1995, 28, 7901-7910. (c) Percec, V.; Barboiu, B. *Macromolecules.* 1995, 28, 7970-7972. (d) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* 2001, 101, 2921-2990. (e) Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 337-377. (f) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3689-3746. (g) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rec.* 2004, 3, 159-175. (h) Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 93-146.
- (a) Yuan, J.-J.; Mykhaylyk, O.O.; Ryan, A.J.; Armes, S.P. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 1717-1723. (b) Zhou, F.; Li, S.; Vo, C.D.; Yuan, J.-J.; Chai, S.; Gao, Q.; Armes, S.P.; Lu, C.; Cheng, S. *Langmuir.* 2007, 23, 9737-9744.
- Taniguchi, T.; Inada, T.; Kashiwakura, T.; Murakami, F.; Kohri, M.; Nakahira, T. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2011, 377, 63-69.
- Taniguchi, T.; Kashiwakura, T.; Inada, T.; Kunisada, Y.; Kasuya, M.; Kohri, M.; Nakahira, T. *J. Colloid Interface Sci.* 2010, 347, 62-68.
- Taniguchi, T.; Murakami, F.; Kasuya, M.; Kojima, T.; Kohri, M.; Saito, K.; Nakahira, T. *Colloid Polym. Sci.* 2013, 291, 215-222.
- (a) Imhof, A. *Langmuir.* 2001, 17, 3579-3585. (b) Cheng, X.; Chen, M.; Wu, L.; Gu, G. *Langmuir.* 2006, 22, 3858-3863. (c) Caruso, F.; Shi, X.; Caruso, R.A.; Susha, A. *Adv. Mater.* 2001, 13, 740-744. (d) Agrawal, M.; Pich, A.; Zafeiropoulos, N.E.; Stamm, M. *Colloid Polym. Sci.* 2008, 286, 593-601. (e) Yu, J.; Liu, W.; Yu, H. *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 930-934. (f) Yang, H.G.; Zeng, H.C. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 3492-3495. (g) Wang, X.M.; Xiao, P. *J. Mater. Res.* 2005, 20, 796-800.
- (a) Taniguchi, T.; Ogawa, T.; Kamata, Y.; Kobaru, S.; Takeuchi, N.; Kohri, M.; Nakahira, T.; Wakiya, T. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2010, 356, 169-175. (b) Taniguchi, T.; Obi, S.; Kamata, Y.; Kashiwakura, T.; Kasuya, M.; Ogawa, T.; Kohri, M.; Nakahira, T. *J. Colloid Interface Sci.* 2012, 368, 107-114.