

氏 名	もり なが たかし 森 永 隆 志
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2820 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Synthesis and Applications of Silica Particles Grafted with Concentrated Polymer Brush (濃厚ポリマーブラシ/シリカ微粒子複合体の合成と応用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 福 田 猛 教 授 渡 辺 宏 教 授 山 子 茂

論 文 内 容 の 要 旨

微粒子表面における表面開始リビングラジカル重合 (LRP) 法は、急速な発展を続けている一方で、未だに解決されていない問題点をいくつか有している。その一つが微粒子間の凝集である。この問題は、表面開始重合法の最初の過程である微粒子表面への重合開始基の固定化に、既存の表面修飾法を用いることに起因するところが大い。本論文は、粒子間凝集の伴わない表面開始 LRP 法の確立と、これにより得られる濃厚ポリマーブラシを付与した単分散シリカ微粒子の高次配列構造体の構築を試みたもので、序論と六章で構成されている。

第一章は序論であり、研究目的とその背景および本論文の概要がまとめられている。

第二章では、原子移動ラジカル重合 (ATRP) の開始基を有し、かつ極性溶媒中でも使用可能な新規固定化開始剤 (2-bromo-2-methyl) propionyloxyhexyltriethoxysilane (BHE) を合成した。アンモニアと水の存在下エタノール中において、BHE を用いて単分散シリカ微粒子 (SiP) 表面に ATRP 開始基を導入した。メタクリル酸メチル (MMA) の表面開始 ATRP を銅錯体、遊離開始剤、そして開始基固定化シリカ微粒子を MMA に添加し、無溶媒中で行った。重合はリビング的に進行し、鎖長のそろったポリメタクリル酸メチル (PMMA) が SiP 表面に高い密度 (0.65 chains/nm^2) でグラフトされた複合微粒子 (PMMA-SiP) の合成に成功した。動的光散乱 (DLS) 測定の結果、上記の一連の合成過程において粒径分布は未処理の SiP から変化はなく、粒子間の凝集が起こっていないことを確認した。

第三章では、第二章で確立した SiP 表面からの ATRP 法を 3-ethyl-3-(methacryloyloxy) methyloxetane (EMO) に適用することで、オキセタンを側鎖に含有するポリマー (PEMO) の濃厚ポリマーブラシを SiP 表面に導入することに成功した。さらに、グラフトされた PEMO の末端を開始基とする MMA のブロック共重合によって、SiP 表面に構造の明確なブロック共重合体 (PEMO-*b*-PMMA) のグラフト層を構築した。カチオン開環反応によりこの複合微粒子の PEMO 層を架橋し、フッ化水素酸処理により SiP を除去したものを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果、中空微粒子の形成を確認した。DLS 測定の結果、いずれの合成過程においても粒子間の凝集がないことが確認された。これは複合微粒子の最外郭に導入した PMMA 層が架橋反応の保護層として効果的に機能し、粒子間架橋を完全に抑制したことを示している。

第四章では、所定濃度の PMMA-SiP トルエン分散液を所定量、水面にキャストすることにより、溶媒の揮発に伴い水面上に均一なフィルムを形成させた。透過型電子顕微鏡 (TEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) 測定の結果、このフィルムは PMMA-SiP が二次元六方最密充填構造で配列した単層膜であることが明らかになった。単層膜中における SiP の粒子間隔は、グラフトされた PMMA の鎖長を変えることで精密な制御が可能であった。さらに、これをテンプレートとしたポロジメチルシロキサンフィルム表面へのパターンニングにも成功した。

第五章では、PMMA-SiP を比重と屈折率をマッチングした良溶媒中に所定濃度で分散させ静置すると、ブラッグ反射による鮮やかな構造色を呈することを確認した。これは、PMMA-SiP が三次元に配列した結晶相の周期構造に由来する挙動である。ある狭い濃度領域において結晶相と流体相が共存し、その濃度領域内において結晶相の体積分率は PMMA-SiP

の濃度に対して直線的に増加した。これは、結晶化が熱力学的平衡状態で起こっていることを示している。また、共焦点レーザー स्क্যান顕微鏡 (CLSM) の反射モードを用いた測定により、結晶相中の三次元配列構造を直接観察し、その粒子間隔とグラフト鎖長の関係から粒子間には高度に膨潤伸張したグラフト鎖による長距離相互作用が発現していることを明らかにした。結晶化濃度と粒子間ポテンシャルが、従来の剛体球ポテンシャルによるハード系コロイド結晶と、静電ポテンシャルによるソフト系コロイド結晶の中間に位置するため、本系は“準ソフト系”とでも呼ぶべき新しいコロイド結晶として位置づけられる。

第六章では、PMMA-SiP の希薄分散液中における粒子の流体力学的半径と、より濃厚な分散液における粒子の結晶化挙動に対する PMMA グラフト鎖長の効果を調査した。DLS 測定から得られる SiP 表面の膨潤した PMMA ブラシ層の流体力学的な膜厚とグラフト鎖長の関係は、Daoud-Cotton 型のスケーリング理論でほぼ記述できた。また、グラフト鎖長に依らず、分散液は第五章で確認されたものと同様の結晶相と流体相の共存領域を伴いながら結晶化した。結晶化濃度はグラフト鎖長の増加に伴い減少した。結晶化濃度から計算される粒子間距離は、複合微粒子の流体力学的サイズに比例し、グラフト鎖長の増加に伴ってマイクロメートル領域にまで達した。

第七章では、蛍光色素ローダミン B により標識したシリカ微粒子を合成し、表面開始 ATRP 法によって PMMA 濃厚ポリマーブラシ層をその表面に導入した。この複合微粒子を用いて準ソフト系コロイド結晶を形成し、内部構造を共焦点レーザー स्क্যান顕微鏡の蛍光モードで観察した。その結果、測定画像の分解能が反射モードに比べて飛躍的に向上し、反射モードから得た測定画像では困難であった立体画像の構築に成功した。構築した立体画像を用いて準ソフト系コロイド結晶の構造解析を行った結果、グラフト鎖長の短い領域ではハード系コロイド結晶の結晶構造として知られているランダム六方最密充填 (rhcp) 構造であることが明らかになった。また、グラフト鎖長の増加に伴い、結晶構造は面心立方 (fcc) 構造へ転移した。この結果から、グラフト鎖長の変化によって粒子間距離のみならず、結晶構造をも制御しうることが判明した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

表面開始リビングラジカル重合法 (LRP) の開発により、構造の明確な高分子鎖が飛躍的に高い密度で固体表面にグラフトされた“濃厚ポリマーブラシ (CPB)”の合成が可能となった。本論文は表面開始 LRP のシリカ微粒子 (SiP) 表面への適用と、得られた濃厚ポリマーブラシ/シリカ微粒子複合体 (CPB-SiP) を用いた高次構造体の創製を試みたもので、主な研究成果は以下の通りである。

1. LRP の一つである原子移動ラジカル重合 (ATRP) の開始基を有し、かつ極性溶媒中においても使用可能な新規固定化開始剤を合成した。これにより、シリカ微粒子 (SiP) の良い分散媒であるエタノール中における開始基の固定化が可能となった。さらに、開始基を導入した SiP 表面からの表面開始 ATRP により CPB-SiP を合成した。動的光散乱測定より、各合成過程において粒子間の凝集が起こっていないことを確認し、完全な分散性をもつ CPB-SiP の合成法をはじめて確立した。
2. 得られた CPB-SiP を用い、高次配列構造体の形成に取り組んだ。具体的には、水面上に CPB-SiP の二次元秩序配列構造を形成させる手法の確立と、三次元配列構造体の一つであるコロイド結晶の創製を行った。特に、コロイド結晶は、微粒子表面の高度に膨潤伸張したグラフト鎖間による長距離相互作用を駆動力に用いるという全く新しい創製コンセプトにより形成されており、“準ソフト系”とでも呼ぶべき新しいコロイド結晶として位置づけられる。
3. 上述のコロイド結晶の設計の自由度と多彩さを実証した。具体的には、粒子間距離は、SiP 表面の膨潤したポリマーブラシの流体力学的膜厚と密接に関係し、グラフト鎖長の増加に伴って大きくなった。また、本系の結晶化濃度域がグラフト鎖長により変化し、既知のハード系およびソフト系コロイド結晶で観測された濃度の中間領域を広くカバーすることを示した。さらに、グラフト鎖長の増加に伴ってランダム六方細密充填構造から面心立方構造への構造転移を示すことを明らかにした。

以上要するに本論文は、単分散濃厚ポリマーブラシ/シリカ微粒子複合体の合成法を確立し、これを高次配列構造体の構築に応用したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。