

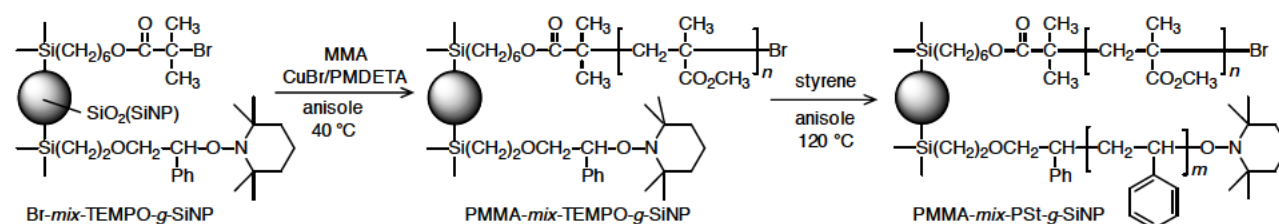
(工学院大・先進工) ○小林元康, (工学院大・院工) 田中慎一郎

[緒言]

微粒子表面に複数のポリマーをグラフト化させ、表面の化学組成分布に偏りを持たせることで性質や形状に方向性を持つ粒子を異方性粒子という。表面偏積状態によりパッチ粒子やヤヌス粒子などと呼ばれているが、いずれも過去の合成例では特殊な反応条件や合成技術が必要が多い。本研究では、二種の表面開始剤をシリカ微粒子(SiNP)表面に固定化し、表面開始ニトロキシラジカル重合(NMP)および原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いてSiNP表面にポリスチレン(PSt)とPMMAのミックスブラシを調製した。また、この微粒子を選択溶媒中に分散させ、基板表面にキャストすることで形成する凝集構造を観察した。

[実験]

Scheme 1 に示すように直径約 100 nm の SiNP (日産化学 IPA-ST-ZL) 表面に臭化アルキル基とニトロキシド基をシランカップリング反応により導入し表面開始基固定化 SiNP(Br-mix-TEMPO-g-SiNP) を調製した。MMA の表面開始 ATRP を 40 °C で行い、PMMA グラフト化 SiNP (PMMA-mix-TEMPO-g-SiNP) を調製し、引き続きスチレンの表面開始 NMP を 120 °C で行うことで PMMA-mix-PSt-g-SiNP を得た。得られた微粒子を熱重量分析(TG)により有機成分の分率を求め、弗化水素水でシリカ部分を溶解させてポリマーだけを回収し SEC で分析することでグラフトポリマーの数平均分子量(M_n)を求めた。



Scheme 1. Preparation of PMMA-mix-PSt-g-SiNP by surface-initiated ATRP of MMA at 40 °C and successive surface-initiated NMP of styrene at 120 °C.

[結果と考察]

得られた PMMA-mix-PSt-g-SiNP の SEM 観察像より直径は 297 nm であり、TG および SEC の測定から微粒子には $M_n = 36700$ の PMMA が重量比 20wt%、 $M_n = 249000$ の PSt が重量比 62wt% グラフトしていることが求められた。PMMA-mix-PSt-g-SiNP をトルエンに分散させシリコン基板にキャストして SEM 観察を行うと微粒子は凝集することなく分散して点状の構造が観察された。一方、シクロヘキサン溶液を用いるとより無数の微粒子が無秩序に塊状に凝集した構造物が生成した。興味深いことに、この PMMA-mix-PSt-g-SiNP を THF に分散させ、同様に基板にキャストした表面を SEM で観察すると、数個から数十個の微粒子同士が連結し、コロニー状の凝集体を形成している様子が散見された(Figure 1)。この微粒子表面ではグラフト化 PMMA と PS がミクロ相分離し、パッチ状微粒子を形成していると考えられる。また、THF に対する溶解度パラメータは PSt が $\chi(\text{PSt}/\text{THF}) = 0.38$ 、PMMA が $\chi(\text{PMMA}/\text{THF}) = 0.446$ であることから、THF 溶液からこの微粒子をキャストすると界面自由エネルギーをより小さくするために PMMA ドメイン同士が接触し、秩序的な構造体を形成したと考えられる。

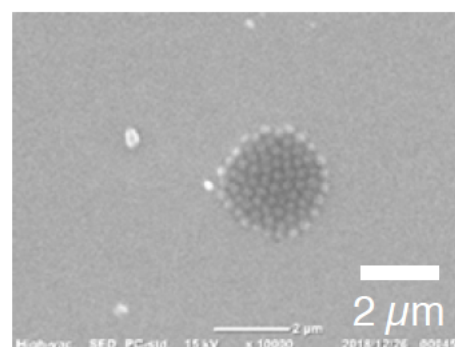


Figure 1. SEM image of aggregation structure formed by solution cast of PMMA-mix-PSt-g-SiNP in THF onto silicon wafer surface at room temperature