

表面開始制御ラジカル重合のリビング性向上による 濃厚ポリマーブラシの厚膜化

京都大学化学研究所 ○清家雄樹、黄瀬雄司、辻井敬亘

【緒言】

固体表面にグラフトされたポリマー鎖は、あるグラフト密度以上で、特異な分子鎖集合系「ポリマーブラシ」を形成する。この合成に制御ラジカル重合（CRP）を適用することで、従来よりも高いグラフト密度を有する濃厚ポリマーブラシ（CPB）が合成され、その溶媒膨潤状態が高弾性・高反発特性、超低摩擦特性、明確なサイズ排除効果などの独自の優れた表面特性を示すことが見出されている。特に、高圧条件下における CRP では、成長反応の促進および停止反応の抑制が生じるため、CPB の分子量、従って、膜厚の増大が達成され [1]、CPB の機能を活かした用途の拡大が期待されている。ただし、現状の高圧重合では、不純物に由来して発生する“遊離”ラジカルが過剰の停止反応とモノマー消費を誘発し、これらを主因として膜厚限界値が規定されている。

本研究では、遊離ラジカル発生原因である系中の不純物の除去により、重合のリビング性向上を図ると共に、この遊離ラジカル発生を抑制した系において CRP 触媒量の最適化により CPB の更なる厚膜化を試みた。

【実験】

本研究では、モノマーとしてメタクリル酸メチル（MMA）を、溶媒としてアニソールを用い、すべての反応実験は 60 °C、400 MPa で行った。まず、バルク系・溶媒希釈系において遊離ラジカル発生に対する試薬・器具の精製・洗浄効果を検討した。ここでは、遊離ラジカル発生量の指標として、反応後のモノマー転化率 Conv. を NMR により評価した。また、原子移動ラジカル重合（ATRP）系においては、用いる CuBr/リガンド試薬の選定と厚膜化のための触媒濃度（CuBr および CuBr₂）の調整を行った。ここでは、遊離ラジカル発生量の指標として、Conv. をフリーポリマーの数平均分子量で割った値を用いた。この値は、生成したフリーポリマー数に対応し、ここでは、ラジカル発生積算量と見なした。最終的に、上記の実験を通して最適化した条件において表面開始 ATRP を行い、生成する CPB の膜厚を評価した。

【結果・考察】

バルク系・溶媒希釈系において、モノマー・溶媒の精製、溶媒希釈および器具の洗浄が優位に寄与し、遊離ラジカル発生量を約 320 分の 1 に減少させること成功した。ATRP 系においては、遊離ラジカル発生に対して、(i) リガンドの影響は無視できること、(ii) CuBr 試薬選定が重要であること、(iii) 厚膜化には重合加速が重要であることを見出し、銅触媒濃度の最適化を図った。これらの実験結果を踏まえて表面開始 ATRP を行ったところ、従来系では CPB 膜厚が 3 μm 程度で頭打ちになったが、最適化した系では 5 μm を超える膜厚を達成した (Fig.1)。今後、この超厚膜化による CPB 機能の高度化を検証する。

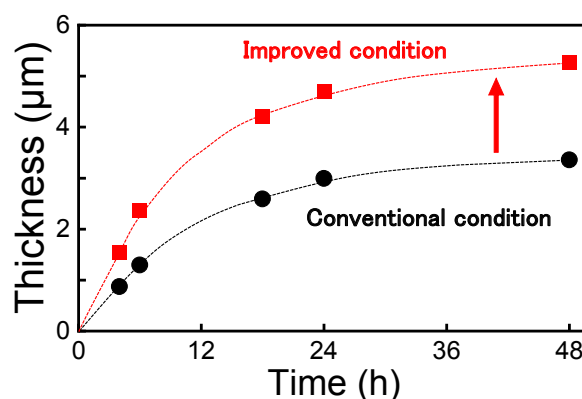


Fig.1 Time evolution of thickness of CPB by surface-initiated ATRP under improved and conventional conditions.

[参考文献][1]. Hsu, S.-Y.; Kayama, Y.; Ohno, K.; Sakakibara, K.; Fukuda, T.; Tsujii, Y. *Macromolecules* 2020, 53, 132.

Synthesis of Concentrated Polymer Brushes with Larger Thickness via Improved Livingness in Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan, Tel: 0774-35-3168, E-mail: seike.yuki.54a@st.kyoto-u.ac.jp