



無機素材のグラフト修飾による表面改質とハイブリッド化

金属酸化物の表面修飾による高付加価値化

■キーワード

金属酸化物 表面機能化 グラフト修飾 リビングラジカル重合
外部刺激応答性ハイブリッド

■研究の概要

無機素材(金属酸化物)の表面修飾は、ハイブリッド材料の創出のみならず、これらの素材に新規の表面機能性を付与する上でも大変有用です。さらに、素材と媒体との界面特性を制御できるため、例えば幅広い媒体(マトリックス)への分散性の向上にも役立ちます。具体的には、 TiO_2 、 SiO_2 、 Fe_3O_4 などに代表される各種金属酸化物をシランカップリング化合物や、新規に設計したホスホン酸化合物で修飾したのち、表面開始リビングラジカル重合を用いてグラフトポリマー鎖で修飾します。グラフトポリマーには種々の機能基を側鎖に担持することが可能であるとともに、精密重合の特長を活かして多成分系のブロックコポリマー型のグラフト鎖で表面修飾したり、化学的・物理的外部刺激に応答して表面特性が大きく変化するような材料を設計したりすることが可能となります。

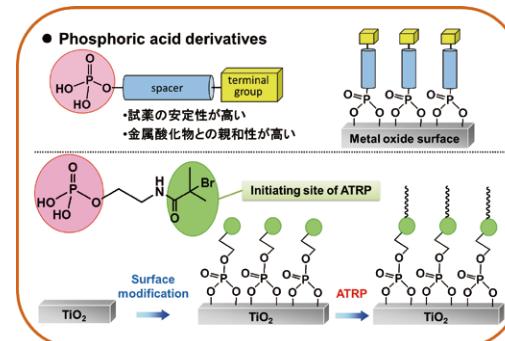


Fig.1 ホスホン酸化合物を鍵とする TiO_2 基板の表面グラフト修飾

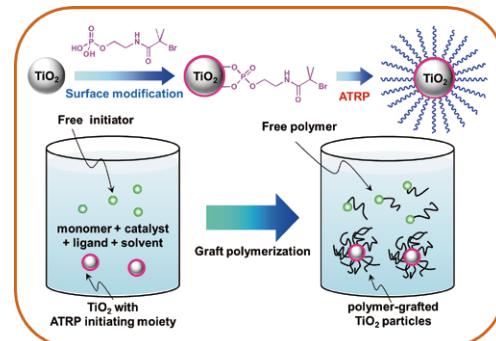


Fig.2 表面開始リビングラジカル重合を用いた TiO_2 微粒子のグラフト修飾

■研究・技術のプロセス／研究事例

本研究のコアとなる技術は、①シランカップリング剤やホスホン酸化合物を用いる金属酸化物の表面修飾、②①での表面修飾により金属酸化物表面に導入した官能基の変換反応、そして③表面開始リビングラジカル重合によるグラフト修飾です。①のプロセスでは、新規のシランカップリング剤やホスホン酸化合物を設計することで、金属酸化物への幅広い官能基導入ができるのみならず、これら表面修飾剤自体を分子設計して特性をうまく利用することで、表面への官能基導入密度を制御することも可能です。さらに②の表面官能基の変換反応を用いることで、汎用のシランカップリング剤を原料とした場合でも、様々な官能基を素材表面に導入することができます。③はコア技術の中でも、最も反応設計の自由度が高いプロセスです。本研究ではリビングラジカル重合として可逆的付加開鎖連鎖移動(RAFT)重合ならびに原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いるため、グラフト修飾可能なモノマーの種類は多岐にわたり、すでに多数の機能基担持ビニルモノマーを独自に分子設計しています。加えて、表面開始グラフト重合溶媒を水系からアルコール系、そして非極性の有機溶剤系と幅広く選択可能であるため、金属酸化物の表面特性をグラフトポリマー鎖の分子設計によって広範囲にチューニングすることができます。

図には、PMMA鎖でグラフト修飾した TiO_2 微粒子の例を示しますが、グラフト鎖長により各種媒体への分散性を大きく変えることができます。他の例を挙げると、生体温度に近い温度(約32°C)で相転移する下限臨界溶液温度(LCST)型の温度応答性ポリマーで修飾すれば、温度によって極性媒体中での分散特性を可逆的に変化させることができます。金属酸化物微粒子が作製可能です。さらに、グラフト鎖にはバイオ分子認識能を有する糖残基を担持したグラフトポリマーセグメントをブロック的に導入できるため、温度応答性による分散特性変化と特異的なバイオ分子認識能を協同的に、あるいはそれぞれ独立して発現させることも可能となります。

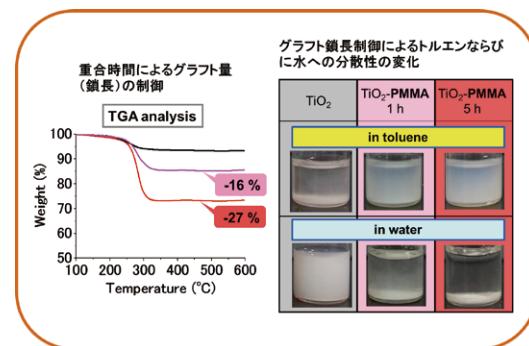


Fig.3 PMMAグラフト鎖の鎖長制御による TiO_2 微粒子の分散性制御

■セールスポイント

金属酸化物の基板、微粒子、粉体に精緻な表面グラフト修飾を施すことで、各種マトリックスへの分散性の向上と新規な表面機能の付与を同時に実現するため、幅広い分野で利用可能な高付加価値素材を創出可能です。