

# 超音波照射下 SI-ATRP による ZnO 粒子表面上への ポリマーブラシ修飾

宮野 陽\*1・松尾 栄実\*2・二宮 翔\*1,4・西堀 麻衣子\*3,4†

(令和4年12月16日 受理, 令和4年12月22日 掲載決定)

## Polymer brush modification on ZnO particle surface by ultrasonication-induced SI-ATRP

Akira MIYANO\*1, Eimi MATSUO\*2,

Kakeru NINOMIYA\*1,4 and Maiko NISHIBORI\*3, 4,†

†E-mail of the corresponding author: nishibori.maiko.511@m.kyushu-u.ac.jp

Zinc oxide (ZnO) / polymer composite materials show excellent electrical, thermal, and mechanical properties. However, due to the high surface energy, the ZnO is easy to aggregate in polymers. In this study, we tried to modify the surface of ZnO particles with a polymer brush to improve the affinity of ZnO particles for organic solvents. In the polymer brush modification by the surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP), the polymerization is difficult to control due to the interaction of the ZnO particle surface with the copper catalyst. On the other hand, the ultrasonication-induced SI-ATRP successfully controlled the polymerization by avoiding the deactivation of the copper catalyst. Polymer brushes prepared by this method formed bimodal structures composed of short and long-chain brushes.

**Keywords:** *Composite materials, Polymer-brushes, Zinc oxide, ultrasound, ultrasonication-induced SI-ATRP*

## 1. 緒 言

セラミックス/ポリマー複合材料は、セラミックスのもつ機能性や耐熱性とポリマーの良加工性を兼ね合わせた優れた材料である。近年、電子機器の小型化にともなう電子部品の小型化や薄膜化に際し、実用材料への展開が注目されており、新たな機能を発現する電子材料の開発には欠かせないものとなっている。

酸化亜鉛 (ZnO) / ポリマーコンポジット材料は、優れた電氣的、熱的、機械的特性を示すことから、センシングやエネルギー貯蔵など様々な分野への応用が期待できる<sup>2)</sup>。しかしながら、ZnOは表面エネルギーが高くポリマー中で容易に凝集するため<sup>3)</sup>、粒子分散性の向上が材料設計における課題となっている。こ

う課題の解決に向けて、ZnO粒子の表面を改質し、有機溶媒に対する親和性を向上させる必要がある。

セラミックスの表面改質として、ホスホン酸やシランカップリング剤などを用いた手法が提案されている<sup>4)</sup>。ポリマーブラシ修飾は、基材表面に高分子鎖末端を固定化したものであり、高分子の構造やブラシ密度や鎖長を制御することで、界面親和性やマトリックス中での分散性を高めることができる<sup>5)</sup>。これまでに、基材 (粒子) 表面におけるポリマーブラシの構造制御法が検討されているが、シリカやポリマーなど比較的不活性な材料<sup>6)</sup>に限られており、圧電体や誘電体など機能材料に対する検討<sup>7)</sup>は多くない。そこで本研究では、ZnO粒子に対するポリマーブラシ修飾法を検討するとともに、粒子表面上におけるブラシ構造の評価を行った。

## 2. 実験方法

\*1 物質理工学専攻博士課程

\*2 物質理工学専攻修士課程

\*3 物質科学部門

\*4 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター

ポリマーブラシを修飾する基材には、ZnO粒子分散液 (Sigma-Aldrich、粒子径100 nm、20 wt.%) を用いた。これを空気雰囲気下において500 °C、5時間焼成することで、水およびセルロースを除去した。ZnO粒子表面へのポリマーブラシ修飾は、あらかじめ粒子表面に固定化した重合開始基から高分子鎖を生長させる表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP) で行った。重合開始剤にはシランカップリング基を有する(2-Bromo-2-methyl)propyonyloxyhexyltriethoxysilane

(BHE)<sup>8)</sup>を、修飾ポリマーには汎用性高分子であるPoly(methyl methacrylate) (PMMA) を用いた。塩基性条件下においてZnO粒子の表面にBHEを固定化 (BHE-ZnOと表記) した後、銅錯体 (CuCl / N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylenetriamine) を触媒とし、アルゴンガス雰囲気下でmethyl methacrylate (MMA) の重合を行った。

ZnO粒子およびPMMA修飾ZnO粒子 (PMMA-ZnOと表記) に対し、N<sub>2</sub>吸着法 (日本ベル、BELSORP-miniII-S) により比表面積の算出を、赤外吸収分光 (FT-IR, JASCO, FT/IR-4200) により表面に存在する有機分子の同定を、熱重量測定 (TG, HITACHI, TG/DTA7300) により粒子表面に存在する有機分子の全量評価を行った。基材粒子上に修飾された高分子の分子量は、反応系中に同時に入れた犠牲開始剤により重合した高分子を抽出し、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC, TOSOH, HLC8120GPC) により求めた。これらの値を基に、コアシェル型スケーリングモデル<sup>9)</sup>によりブラシ構造を評価した。作製したZnO粒子表面の元素分布は、走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS, ZEISS, ULTRA-55、加速電圧は10 kV) により観察した。試料の表面化学状態は、X線光電子分光 (XPS, KRATOS SHIMADZU, AXIS-165, Al-K $\alpha$ ) により評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 SI-ATRP法によるZnO上へのPMMAブラシ修飾

SI-ATRP法により得たPMMA-ZnO粒子では、400 °Cにおいて約12%の重量減少を確認した (Fig. 1(a))。さらに、BHE-ZnOに対するFT-IRスペクトルから、BHE由来の官能基に対応すると考えられるピーク (2930 cm<sup>-1</sup> (C-H) および1735 cm<sup>-1</sup> (C=O)) を、PMMA-ZnOに対するFT-IRスペクトルから、PMMAの官能基に対応するピーク (2950 cm<sup>-1</sup> および1729 cm<sup>-1</sup>) を確認した (Fig. 1(b))。このことから、少なくともそれぞれの粒子には、BHEおよびPMMAが存在していると言える。この結果を基に、PMMA-ZnOで確認した重量減少は、ZnO粒子表面に固定化したBHEを起点

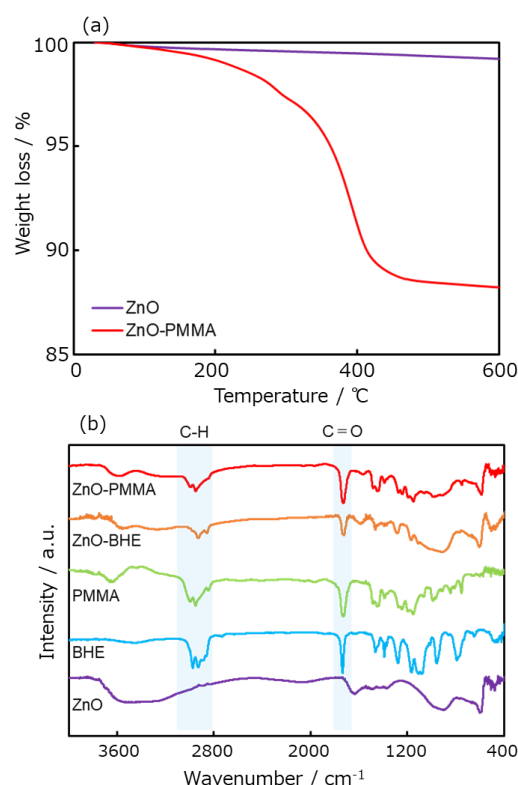


Fig. 1 (a) TG and (b) FT-IR spectra for PMMA-brush modified ZnO particles.

Table 1 Brush structure parameters of PMMA-ZnO particles by SI-ATRP method. These parameters are estimated from TG and GPC.

	ZnO ( $\Phi=100$ nm) $S_{BET} = 32$ m <sup>2</sup> /g		
	300	1000	1500
Prepared ratio [MMA]/[CuCl]			
Polymerization time / hours	3	8	16
Molecular weight $M_n$	20,100	20,000	22,500
Polymer distribution index	1.31	1.44	1.32
Graft density / nm <sup>-2</sup>	0.22	0.19	0.17
Brush thickness / nm	17	16	18
Surface occupancy / %	20	18	17

に重合されたPMMA (=PMMAブラシ) によるものであると判断した。

Table 1に設計分子量と実際に得られたPMMAの分子量、およびグラフト密度およびコアシェル型スケーリングモデルで求めたブラシ構造のパラメータ (ブラシ膜厚および表面占有率) を示す。なお、設計分子量はモノマーと触媒の混合比および反応時間により調整した。SI-ATRP法により得たPMMA-ZnO上のPMMA分子量は、設計分子量に関わらず約20,000で一定となった。このことから、SI-ATRP法ではZnO上で重合反応が制御できていないことがわかった。

PMMAブラシ修飾反応後のZnO粒子表面は青く着色していたことから (Fig. 2(a,b))、試料中に触媒に用

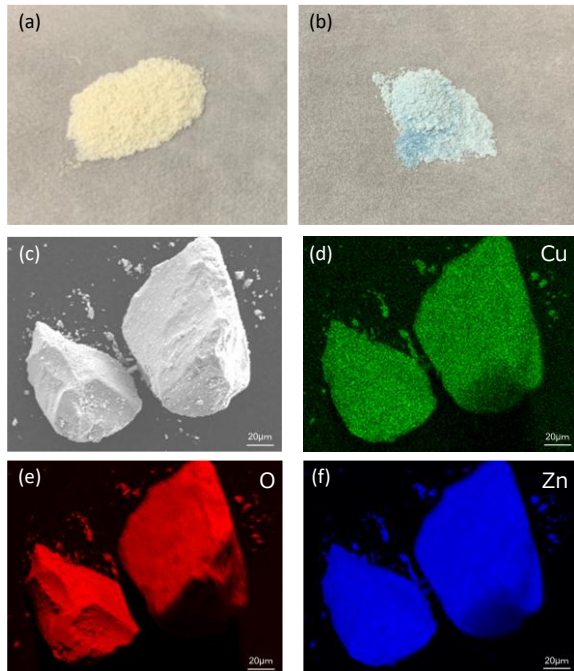


Fig. 2 Optical microscope images of prepared particles. (a) before PMMA brush modification, and (b) after PMMA brush modification. (c-f) Elemental mapping of PMMA-ZnO particles by SEM-EDS.

いたCuがCu<sup>2+</sup>として存在していることが示唆された。さらに、SEM-EDSにより粒子表面の元素分析を行ったところ (Fig. 2(c-f))、CuはZnおよびOとともに存在していることがわかった。

Fig. 3に、ZnOおよびPMMA-ZnOに対して行ったXPS測定の結果を示す。ZnOのO1s XPSスペクトルに見られた528 eVおよび530 eVのピークは、それぞれバルク Zn-Oおよび-OH基に帰属できる<sup>10)</sup>。一方、PMMA-ZnOのO1s XPSスペクトルではこれらとは異なるピーク (530.7 eV) を確認した。これはCH<sub>3</sub>OC=結合であると帰属できる<sup>11)</sup>ことから、PMMA-ZnO上にはPMMAが存在していることを示す。

一方、PMMA-ZnOのCu2p XPSスペクトルにおいては、いずれのピークも確認できなかった。蛍光X線を検出するEDS分析は、光電子を検出するXPSより分析深さが深い。したがって、CuはXPSのPMMA-ZnOの表面からXPSの分析深さ内 (PMMAブラシ層の表面) には存在しておらず、ブラシ層の内部あるいはZnO表面 (PMMAとZnOの界面) に存在していると考えられる。以上の結果から、SI-ATRP法では反応系中に存在するCu触媒がZnOと相互作用することで失活し、ポリマー生長が停止することが示唆される。

### 3.2 超音波照射下SI-ATRP法によるZnO上へのPMMAブラシ修飾

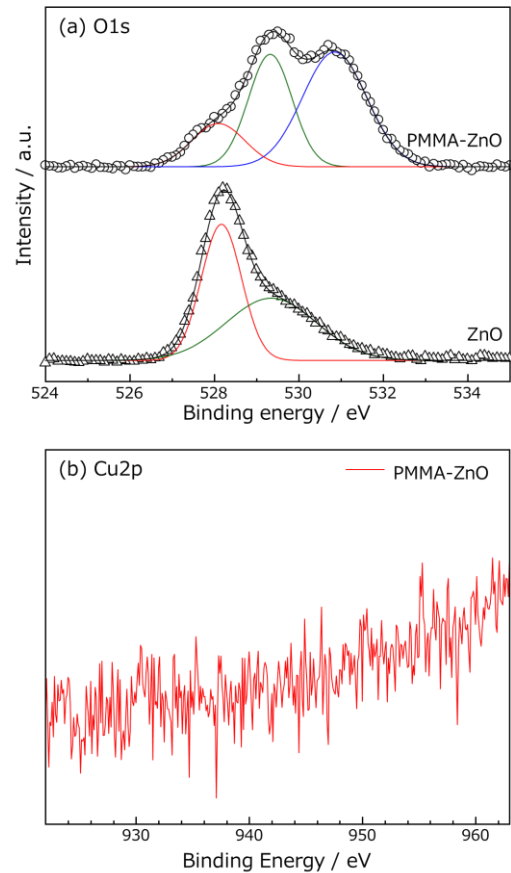


Fig. 3 XPS spectra for PMMA-ZnO particles.

反応系中に存在する銅触媒がZnOと相互作用することを防ぐために、SI-ATRP法による重合反応中に超音波を照射することを試みた。なお、超音波照射にはホモジナイザー (VCX-130, SONIC, 130 W, 20 kHz) を使用した。その結果、超音波照射下で得たPMMA修飾ZnO粒子 (U-PMMA-ZnO) 表面から剥離したPMMA (グラフトPMMA) の分子量と、系中の犠牲開始剤から重合したPMMA (フリーPMMA) の分子量は、重合反応時間6時間まで時間とともに増加した (Fig. 4)。重合反応6時間以降で分子量が増加を示さなくなったのは、溶媒中の高分子鎖の分子量が大きくなることで反応系の粘度が上昇したことに起因すると考えられる。なお、フリーPMMAおよびグラフトPMMAの分子量分布 (PDI) は重合反応時間に関わらず大きな変化は見られなかったが、グラフトPMMAの分子量はフリーPMMAよりも大きかった。これらのことから、超音波照射下でSI-ATRP法を行うことにより、銅触媒の失活を防ぎ、重合反応が制御できたと考えられる。

超音波照射下でのSI-ATRP法により得られたブラシ形態を評価するために、U-PMMA-ZnO粒子の熱重量変化を求めた。その結果、重合時間に応じて、2つの熱重量曲線に分かれることがわかった。すなわち、重合時間2時間までは280 °C付近でのみ重量減少を生じ

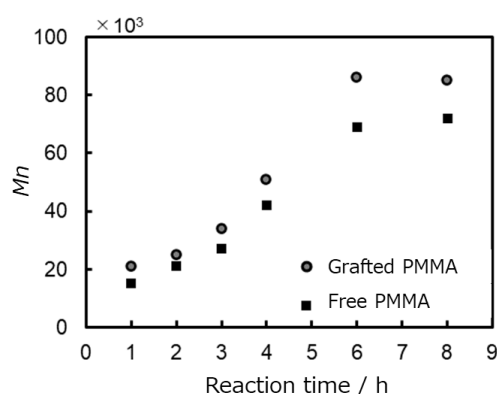


Fig. 4 Polymerization time dependence of grafted PMMA and free PMMA molecular weight in U-PMMA-ZnO particles.

一方で、重合時間3時間以上では200 °C付近と400 °C付近の2段階で重量減少を生じた (Fig. 5)。高分子の熱分解温度は分子量と相関があり、分子量が大きいほど分解温度が高温側にシフトする傾向がある。したがって、2時間までは単一の分子量のPMMAブラシが修飾されているものの、それ以降では分子量の異なる2種類のPMMAブラシからなるBimodal構造を形成していることを示している。このことは、重合時間2時間までと3時間以降では、重合メカニズムが異なる可能性を示唆する。

圧電材料では外部刺激を与えることで粒子表面で電子移動が生じ、重合触媒を活性化し得ること (Mechano-ATRP) が報告されている<sup>12)</sup>。ここで、超音波照射下でのSI-ATRP で得たPMMA-ZnOでは、重合時間2時間までは分子量が比較的小さかった。したがって、この時間までは、ZnO表面への銅触媒の吸着とMechano-ATRPによる活性化が協奏的に生じていることが考えられる。その後、分子量が一定以上大きくなる (=ブラシ層が厚くなる) と、ZnO表面と重合開始点の距離が増大する。その結果、ブラシ層の最表面でのSI-ATRPが有意に生じ始め、Bimodal構造を形成すると考えられる。

#### 4. 結 言

以上、SI-ATRP法によりZnO粒子表面へPMMAブラシ修飾を試みた結果、以下の結論を得た。

1. SI-ATRP 法によるポリマーブラシ修飾では、ZnO 粒子表面と銅触媒が相互作用するため、重合反応の制御が困難である。
2. SI-ATRP 法を超音波照射下で行うことで、ZnO 粒子表面での重合反応が連続的に生じる。

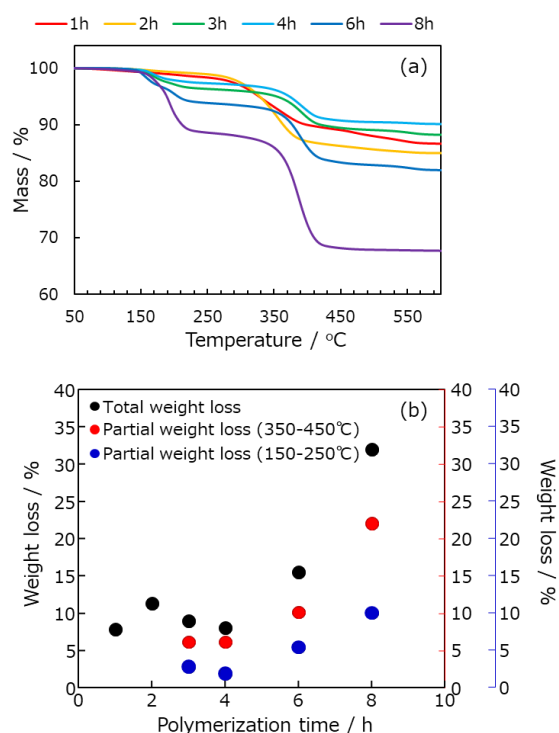


Fig. 5 (a) Thermal weight change of U-PMMA-ZnO prepared at various polymerization times, (b) polymerization time dependence of weight loss rate.

3. 超音波照射下での SI-ATRP 法で ZnO 粒子表面への PMMA 修飾を行うと、短鎖および長鎖ブラシで構成された Bimodal 構造を形成する。
4. 超音波照射下での SI-ATRP によるポリマーブラシ生長機構は、重合時間にとまない Mechano-ATRP から SI-ATRP に変化した可能性が示唆される。

#### 謝 辞

放射光計測は、九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS、課題番号: 1906046F、1909077F、2010106F) および、あいちシンクロトロン光センター (AichiSR、課題番号: 202106170) で実施した。本研究はJSPS科研費JP18K04706およびJP22H01764の助成を受けて実施した。

#### 参 考 文 献

- 1) 中条 善樹, “有機-無機ナノハイブリッド材料の新展開” シーエムシー出版 (2009).
- 2) Z. Wang, M. R. Bockstaller and K. Matyjaszeski, *ACS Materials Lett.* **3** (2021) 599–621.
- 3) A. Matei, I. Cernica, O. Cadar, C. Roman and V. Schiopu, *Int. J. Mater. Form.* **1** (2008) 767–770.
- 4) 兒子英之、永田員也、川崎仁士、武田真一、田里伊佐雄、*日本接着学会誌* **10** (7) (2003) 248–254.

- 5) 辻井 敬亘, 大野工司 榊原圭太, “ポリマーブラシ”, 共立出版 (2017).
- 6) T. von Werne and T. E. Patten, *J. Am. Chem.* **121** (1999) 7409–7410.
- 7) Y. Qiao, X. Yin, L. Wang, Md. S. Islam, B. C. Benicewicz, H. J. Ploehn and C. Tang, *Macromolecules* **48**, 24 (2015) 8998–9006.
- 8) K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii and T. Fukuda, *Macromolecules* **38** (2005) 2137–2142.
- 9) K. Ohno, T. Morinaga, S. Takeno, Y. Tsujii and T. Fukuda, *Macromolecules* **40** (2007) 9143–9150.
- 10) H. -L. Guo, Q. Zhu, X. -L. Wu, Y. -F. Jinang, X. Xie and A. -W. Xu, *Nanoscale* **7** (2015) 7216.
- 11) A. D. Mauro, M. Cantarella, G. Nicotra, G. Pellegrino, A. Gulino, M. V. Brundo, V. Privitera and G. Impellizzeri, *Scientific Reports* **7** (2017) 40895.
- 12) Z. Wang, X. Pan, L. Li, M. Fantin, J. Yan, Z. Wang, Z. Wang, H. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **50** (2017) 7940–7948.