アルミナ粉碎による MMA のメカノケミカル重合反応に及ぼす溶媒の影響

木俣 光正*, 千明 巧

Effects of Solvent on Mechanochemical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Grinding Alumina

Mitsumasa Kimata* and Takumi Chigira

Received 28 August 2017; Accepted 23 October 2017

Mechanochemical polymerization of methyl methacrylate (MMA) monomer was carried out by grinding alumina powder that had high thermal conductivity. A planetary ball mill with high grinding ability was used because alumina has high hardness. The experiments were conducted using different monomer concentrations and different types of solvents. In addition, the effects of grinding conditions on the fineness of alumina particles and the amount of generated polymer were examined. It was found that the amount of polymer could be controlled by the MMA concentration and that the rate of mechanochemical polymerization was highest in aqueous solution. The polymerization occurred in alcohol solvents, but to a limited extent because of inhibition of radical initiation.

Keywords: Mechanochemical polymerization, MMA, Alumina, Planetary ball mill.

1. 緒 言

近年、電子機器の小型、高集積化により、基板には高い熱伝導性が求められている。そのため、基板に使用されている樹脂には熱伝導率の大きなアルミナフィラーが添加されており、さらなる熱伝導性向上のためにはアルミナフィラーの高充填化が必須となっている。しかし、アルミナフィラーはそのままでは樹脂との親和性が低いため、その表面にカップリング処理またはポリマーコーティングなどの改質処理をする必要がある。無機粒子表面の改質や複合化は PVD 法などの物理的方法[1]、CVD 法やカプセル化などの化学的方法[2,3]など種々提案されているが、直接機械的エネルギーを加える方法すなわちメカノケミカル法による材料の複合化や改質は純度や制御性において化学的方法にはおよばないものの、操作や手順が単純かつ汎用性があり、生産性では比較的大量の処理が可能である。

粉碎操作により機械的エネルギーが粉体に加えられると、粉体には結晶格子のひずみ、かく乱や無定形化、表面における格子欠損やラジカルやイオンなどの活性種の発生、局所的な高温高压状態、高いポテンシャル場をもつ新鮮表面の生成など種々の現象が生じる[4-6]。このよ

うに、加えられたエネルギーの一部が粉体の物理化学的性質の変化を誘起する現象をメカノケミカル現象と呼ぶ[6]。この現象を利用して、粒子複合化や酸化物触媒の合成[7]、資源リサイクル[8]、金属材料の開発[9]などが行われている。当研究室では、これまで主に振動ミルを用いた無機物の粉碎により、破断面に生成されるメカノラジカルやイオンなどの活性点が開始点となるメカノケミカル重合および共重合反応の進行を確認している[10-12]。また、これらを応用した難燃材[13]や複合材料[14,15]に関して調査するとともに、我々は非極性の n-ヘプタンを溶媒として用いることにより、モノマーの転化率を向上させることも明らかにした[16]。しかしながら、溶媒の極性や粉碎機的能力が本重合反応に及ぼす影響についてはいまだ不明な点が多い。

そこで本研究では、粉碎能力の高い遊星ボールミルを用い、極性の異なる溶媒中で硬度の高いアルミナ粒子を粉碎することにより、ビニルモノマーとのメカノケミカル重合反応を試みることにした。具体的にはまず、重合が進行すると思われる非極性溶媒中でモノマー濃度を変化させた実験を行った。その後、極性の異なる溶媒中で実験を行い、それぞれ、粉碎により生成するポリマー量やアルミナ粒子の微細化に及ぼす実験諸条件の影響について検討した。なお、アルミナ粒子は熱伝導性が高く、種々のフィラーとして利用可能である。

山形大学大学院 理工学研究科 物質化学工学専攻
(〒 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16)
Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yamagata University
(4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan)
* Corresponding Author kimata@yz.yamagata-u.ac.jp

Table 1 Grinding conditions

Mill rotational speed [rpm]	450
Pot and ball material	Zirconia
Pot volume [cm ³]	130
Ball diameter [mm]	5.0
Ball filling [-]	0.5
Slurry filling [-]	1.0
Atmosphere in pot	N ₂ or Air
Grinding time [h]	1-7
Feed	α -Alumina
Concentration [vol%]	10
Monomer	MMA
Concentration [vol%]	1, 3, 5, 10, 20
Solvents	Hexane, n-Propanol, Ethanol, Water
Concentration [vol%]	89, 87, 85, 80, 70

2. 実験方法

2.1 実験試料

アルミナ粒子は、市販試薬 (α -Al₂O₃, 関東化学 (株) 社製, Cica 特級試薬) をそのまま用いた。なお、試料の粒子径は 35 μ m~50 μ m であり、比表面積は 500 m²/kg である。ビニルモノマーは、メタクリル酸メチル (MMA, 三菱レイヨン (株) 社製, JIS 2 級試薬) であり、窒素雰囲気下で減圧蒸留して精製したものを使用した。有機溶媒は、ヘキサン (C₆H₁₄, 関東化学 (株) 社製, Cica 特級試薬), n-プロパノール (CH₃(CH₂)₂OH, 関東化学 (株) 社製, Cica 特級試薬), エタノール (C₂H₅OH, 関東化学 (株) 社製, Cica 特級試薬) をそのまま用い、純水 (H₂O) は、超純水製造装置 (野村マイクロ・サイエンス (株) 社製, ミニピュア-TW-300RU) から採取したものを使用した。

2.2 実験方法

粉碎機は Retsch 社製の遊星ボールミル (PM100) を使い、粉碎容器は 130 cm³ のジルコニア製容器、粉碎媒体は、 ϕ 5 mm のジルコニア製ボールを用いた。粉碎は、窒素雰囲気下または空気下においてすべて回分式で行った。ボール充填率は見かけ体積を用いて 0.5、アルミナとモノマーおよび溶媒からなるスラリーの充填率はボールの間隙を基準に 1.0 とした。アルミナ粒子の濃度はスラリー体積の 10 vol% (5.00 $\times$ 10² g/dm³) 一定とし、モノマーと溶媒の体積比、または溶媒の種類を変化させた。このときの実験条件をまとめて **Table 1** に示した。

実験はまず、窒素雰囲気下のグローブボックス内で所定量のアルミナ粒子、MMA、溶媒 (ヘキサン, n-プロパノール, エタノール, 純水のいずれか一種) を粉碎媒体が充填された粉碎容器に加えて蓋をし、専用の治具で密封を行った。その後、粉碎容器をグローブボックスから取り出し、遊星ミルにセットし、回転数 450 rpm 一定で所定時間粉碎を行った。

粉碎後はただちに反応生成物を取り出し、多量のメタノールを加えてポリマーを沈殿、洗浄した後に媒体と分離させた。得られたスラリーを吸引濾過後、60°C、24 時

間以上真空乾燥を行い、ポリマーとアルミナからなる複合物を得た。また、ポリマーはすべてアルミナ粒子の破断面から生成すると考え、沈殿回収された複合生成物のポリマー量は、示差熱分析装置 (理学電機 (株) 社製, TG-8120) により測定し、この値からポリマーへの転化率を算出した。アルミナ粒子の大きさは、電気炉で空気中 850°C、2 時間熱処理させることで複合物中のポリマーを分解させた後、流動式比表面積自動測定装置 (Quantachrome 社製, Monosorb, ms-21) を用いて比表面積を測定して評価した。また、複合物の観察は、走査/走査透過型電子顕微鏡 (HITACHI 社製, SEM/STEM, SU-8000) で行った。複合物からソックスレー抽出により抽出したポリマーをフーリエ変換赤外分光光度計 (HORIBA 製, FT-720) により測定し、生成ポリマーを同定した。

3. 実験結果および考察

3.1 MMA 濃度の影響

Fig. 1 にアルミナ濃度 10 vol% (5.00 $\times$ 10² g/dm³) 一定とし、MMA 濃度を 1, 3, 5, 10, 20 vol% (0.105, 0.324, 0.552, 1.17, 2.68 mol/dm³) と変化させ、粉碎を行い、メカノケミカル重合反応させたときの MMA モノマーのポリマーへの転化率の経時変化を示した。なお、溶媒にはすでに n-ヘプタン中でメカノケミカル重合反応が進行することが確認されているため、本実験では同じ非極性の溶媒としてヘキサンを用いて行った。図より、いずれの MMA 濃度条件においてもメカノケミカル重合反応がそれぞれ進行することを確認した。また、粉碎時間 1 h では、MMA 濃度が増加するほどポリマーへの転化率は小さくなり、濃度が 10 vol% 以上では、ラジカル重合で進行する際の特徴である初期の誘導期が見られた。誘導期は、粉碎試料に吸着している酸素分子の重合禁止作用によるものであり、この時間は粉碎性に依存するものと考えられる。さらに、濃度が 10 vol% 以上では誘導期後において反応速度の加速現象である自動促進効果も観察されるなど、いずれの MMA 濃度においても転化率は約 80% 程度になることが分かった。なお、MMA 濃度が 5 vol% 以下で初期の誘導期が見られなかった原因は、遊星ミルの高い粉碎性により、粉碎初期のラジカル発生量が大きく、酸素分子の重合禁止作用が遅れ、早い段階でラジカル重合が進行したためと考えられる。

本実験は粉碎能力の高い遊星ミルで行ったため、摩擦熱、重合熱などによる温度上昇の可能性はある。そこで、いくつかの粉碎実験終了後、ただちに粉碎容器内の溶液の温度を測定した。その結果、1 時間後に室温から 50°C 付近まで上昇し、3 時間以降 7 時間まではほぼ 56°C 一定となることが分かった。したがって、粉碎により発生する熱が重合反応に及ぼす影響は少ないものと思われる。

Fig. 2 に **Fig. 1** と同条件で得られた生成物のポリマー量の経時変化を示した。図より粉碎 5 h 以降において、MMA 濃度の増加とともにポリマー量が増加することが分かった。したがって、粉碎試料であるアルミナ濃度が一定の

Fig. 1 Conversion of MMA as a function of grinding time at various MMA concentrations

Fig. 2 Amount of PMMA polymer as a function of grinding time at various MMA concentrations

場合、MMA 濃度を変化させることにより、ポリマー量、すなわち、アルミナへのポリマー被覆量にある程度制御できることが分かった。

Fig. 3 に Fig. 1 の条件で生成された複合物を電気炉にて加熱処理し、ポリマーを分解除去後に得られたアルミナの比表面積の経時変化を示した。なお、図中に粒子を球と仮定したときの比表面積径の値を破線で示した。図より、いずれの条件においても比表面積は粉碎時間の経過に伴い増加しており、粉碎 7 h で 100 nm 程度までアルミナの粉碎の進行が確認できた。また、粉碎 3 h 以降において、MMA 濃度の低いものが大きな比表面積となり、MMA 濃度が増加すると比表面積は低くなる傾向を示した。これは、Fig. 2 のポリマー量から推測できるように MMA の濃度が増加すると、アルミナ粒子へのポリマー被覆量が増加するため、粉体表面に存在するポリマーがクッシング効果によって粉碎を阻害するためだと考えられる。

3.2 溶媒の種類による影響

Fig. 4 にアルミナ濃度 10 vol% ($5.00 \times 10^2 \text{ g/dm}^3$)、MMA 濃度を 10 vol% (1.17 mol/dm^3) 一定とし、n-プロパノール

Fig. 3 Specific surface area of ground α -alumina as a function of grinding time at various MMA concentrations

ル、エタノール、ヘキサン、水をそれぞれ溶媒として用いて粉碎を行い、メカノケミカル重合反応させたときの MMA モノマーのポリマーへの転化率の経時変化を示した。なお、ヘキサン溶媒を使用したときは、窒素雰囲気と空気雰囲気の 2 種類について実験を行った。図より、いずれの溶媒を用いた条件においても、メカノケミカル重合反応がそれぞれ進行していることが分かった。特に水溶媒を用いたときに、もっとも速く重合反応が進行することが分かった。これは、次の図で説明するが、アルミナの粉碎性に起因していると考えられる。しかし、転化率が 70% を越えた粉碎 3 h 以降は転化率の増加が見られなかった。これは、MMA モノマーが少なくなり、水に不溶であるモノマーと粉碎されたアルミナ表面の活性部分との接触頻度が水により阻害され低下したことが考えられる。一方、非極性溶媒のヘキサンを用いたときは、雰囲気を変えても粉碎 3 h で急激に転化率が上昇する自動促進効果を示し、ラジカル重合で反応が進行することを確認することができた。ただし、空気雰囲気下にするにより粉碎 7 h で転化率が 10% 程度低くなることが分かった。これは、粉碎によって生じたメカノラジカルが空気中の酸素分子と反応して、反応性の乏しい過酸化ラジカルになることで本反応が阻害されたためだと考えられる。また、2 種類のアルコール溶媒を用いた条件では粉碎 7 h で転化率がそれぞれ 20% 程度となった。これは、粉碎によりアルミナ粒子表面に生成したメカノラジカルが溶媒であるアルコールのヒドロキシ基と反応を起こすことで、ラジカル重合が阻害されたことが原因として考えられる。このように溶媒自体が反応に影響を及ぼしたため、自動促進効果が見られなかったものと思われるが、その条件下においてもメカノケミカル重合反応が進行したことは、遊星ミルの高い粉碎性に起因しているものといえる。

Fig. 5 に、Fig. 4 で示した条件で生成した複合物のポリマーを分解除去させて得られたアルミナ粒子の比表面積の経時変化を示した。なお、図中には得られた比表面積からアルミナ粒子を球と仮定して算出した比表面積径の

Fig. 4 Conversion of MMA as a function of grinding time with various solvents

Fig. 5 Specific surface area of ground α -alumina as a function of grinding time with various solvents

値をあわせて示した。図より、いずれの溶媒においても比表面積が粉碎時間の経過に伴い増加しており、アルミナの粉碎が進行していることが確認できた。また、特に水溶媒中での粉碎がほかの溶媒に比べて比表面積が大きくなっており、アルミナの粉碎がもっとも進行していることが分かった。一方、ヘキサンを溶媒として用いたときは、比表面積は小さく粉碎性は低いことが分かった。これはアルミナ粒子の溶媒への親和性の低さが原因と思われる。また、空気雰囲気下での粉碎が窒素雰囲気下よりも比表面積が大きくなったのは、粉碎初期のポリマー生成量の違いが溶媒との親和性に影響を及ぼしたと考えられるが詳細は不明である。なお、空気雰囲気下での比表面積が大きくなったのにもかかわらず Fig. 4 においてポリマーへの転化率が低くなった原因は、空気中の酸素分子による重合禁止作用によるものと考えられる。さらに、二種のアルコール溶媒を用いたとき、ヘキサンよりも試料の粉碎が進行していることが分かった。これは、アルミナ粒子とアルコール溶媒との親和性の高さによるものである。また、ヘキサン溶媒中でポリマー生成量が多いため、クッションング効果によるアルミナ粒子の粉碎阻害が顕著であったことも一因と考えられる。

Fig. 6 Relations between specific surface area of ground α -alumina and conversion of MMA with various solvents

Fig. 6 にポリマーへの転化率とアルミナの比表面積との関係を示した。図より、水およびヘキサンを溶媒として用いた場合、比表面積 $1 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以上においてラジカル重合に見られる自動促進効果と思われる転化率の大きな増加が確認された。したがって水溶媒の場合、高い粉碎能力の遊星ミルを用いることで粉碎初期にアルミナ表面に多くのメカノラジカルが生成され、もっとも速く重合反応が進行したと考えられる。また、ヘキサン溶媒を用いて雰囲気を変えた場合、空気雰囲気の方が転化率の急激に増加する比表面積の値が大きいことが分かる。これは、Fig. 4 で説明した通り、空気中の酸素の影響であると思われる。一方、二種のアルコール溶媒を用いた場合は、比表面積 $1 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以上において転化率の変化は見られなかった。これは、粉碎により生成するメカノラジカルが大量に存在するアルコール溶媒によって失活されているためであると思われる。

3.3 生成物の観察および同定

Fig. 7 (a)~(d) に、エタノール、ヘキサン、水の三種類の溶媒中でそれぞれアルミナと MMA との 7 時間粉碎を行い、メカノケミカル重合反応によって得られた生成物と粉碎前のアルミナ粒子の SEM 画像および STEM 画像をそれぞれあわせて示した。なお、STEM 画像は SEM 画像内に示した箇所を拡大したものである。SEM 画像より、7 時間粉碎後のすべての生成物において、鋭角な破断面をもつ粒子は見られなかった。さらに、それぞれの STEM 画像から、電子線の透過率の違いにより、黒いアルミナ粒子の周りに半透明の PMMA と思われるポリマー層を観察することができた。しかしながら、溶媒の種類の違いによるポリマーの被覆量や膜厚、アルミナ粒子の比表面積の違いによる生成物の大きさについて有意な差は見られなかった。これは、粉碎による生成物がある程度の分布を有すること、さらに観察した粒子数が少ないためであると思われる。

Fig. 8 に、アルミナ 10 vol%, MMA モノマー 10 vol% とし、各種溶媒中で 7 h 粉碎を行い得られた生成物の IR

Fig. 7 SEM and STEM images of the products at N₂ atmosphere
(a) Original α -alumina, (b) Ethanol solvent, (c) Hexane solvent, (d) Pure water solvent

スペクトルを示した。IR スペクトルの測定には粉碎生成物をそのまま用いず、それぞれソックスレー抽出により抽出されたポリマーを使用して行った。また、メカノケミカル重合法により得られた生成物と比較を行うため、乳化重合によって得られた PMMA の IR スペクトルを同図に示した。図より、若干のピーク高さの差はあるものの、本実験で得られた生成物のいずれの IR スペクトルも PMMA の特性吸収であるカルボニル基の伸縮振動 (1730 cm^{-1}) およびメチル基の伸縮振動 (2906 cm^{-1}) の

Fig. 8 IR spectra of the product polymers

特性吸収が見られることを確認した。また、乳化重合により得られた PMMA の IR スペクトルと全体的に似ていることからアルミナと MMA との粉碎で生じた、メカノケミカル重合反応により生成されたポリマーは PMMA であることが確認できた。

4. 結 言

本研究は、粉碎能力の高い遊星ミルを用いてアルミナ粒子を粉碎することにより、MMA モノマーとのメカノケミカル重合反応を試み、生成するポリマー量や微細化に及ぼす MMA 濃度および溶媒の種類の影響について調査した。

その結果、非極性溶媒の種類を変えても、メカノケミカル重合反応が進行し、MMA 濃度を変化させることにより生成する PMMA 量を制御できることが分かった。また、極性溶媒のアルコールおよび水を用いて実験したところ、いずれもメカノケミカル重合反応が進行し、特に水溶媒中において、もっとも速く重合反応が進行することが分かった。なお、系内にラジカル重合の阻害効果のある酸素やアルコールが含まれる場合は、メカノケミカル重合反応が妨げられたものの、重合反応の進行が確認された。これは、高い粉碎能力を有する遊星ミルを用いたからであると考えられる。

References

- [1] H. Zhou, M. Götzinger, W. Peukert, The influence of particle charge and roughness on particle-substrate adhesion, *Powder Technol.*, 135–136 (2003) 82–91.
- [2] C. Vahlas, B. Caussat, P. Serp, G. N. Angelopoulos, Principles and applications of CVD powder technology, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 53 (2006) 1–72.
- [3] E. Bourgeat-Lami, J. Lang, Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media—1. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene, *J. Colloid Interface Sci.*, 197 (1998) 293–308.
- [4] M. Hasegawa, M. Ogata, M. Saito, Mechano-radicals produced from ground quartz and quartz glass, *Powder Technol.*, 85 (1995) 269–274.
- [5] U. Steinike, K. Tkacova, Mechanochemistry of solids—Real structure and reactivity, *J. Mater. Synth. Process.*, 8 (2000) 197–203.
- [6] T. Kubo, *Mukibutsu no mechanochemistry*, Sogo Gijyutu Shuppan (1971) p. 2.
- [7] M. Senna, New concept to material invention and mechanism of soft mechanochemical reaction, *The Micromeritics*, 44 (2000) 11–19.
- [8] J. M. Filio, E. Kasai, Y. Umetsu, F. Saito, Grinding of EP dust and its effect on solubility of metal-compounds in water, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 27 (1994) 492–497.
- [9] H. Hashimoto, Z. Qiwu, K. Uchida, F. Ikazaki, Development of materials by grinding, *Chem. Eng. J.*, 66 (2002) 709–711.
- [10] M. Hasegawa, M. Kimata, S. Kobayashi, Mechanochemical copolymerization of methyl methacrylate and styrene initiated by the grinding of quartz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 84 (2002) 2011–2018.

- [11] M. Hasegawa, M. Kimata, I. Takahashi, Mechanochemical polymerization of styrene initiated by the grinding of layered clay minerals, *Adv. Powder Technol.*, 18 (2007) 541–554.
- [12] M. Kimata, T. Sato, M. Hasegawa, Mechanochemical polymerization of styrene by grinding of the minerals at bead mill, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, 51 (2014) 424–429.
- [13] M. Kimata, S. Suzuki, N. Kotake, M. Hasegawa. Preparation of composite materials of waste clay and polymethyl methacrylate using mechanochemical polymerization in an organic solvent, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, 51 (2014) 10–15.
- [14] M. Kimata., I. Takahashi, M. Hasegawa, Preparation of polymeric nanocomposites using mechanochemical polymerization, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, 41 (2004) 259–265.
- [15] M. Kimata, H. Imano, N. Kotake, M. Hasegawa, Preparation of composite materials of rice husk powder and synthetic polymer by mechanochemical polymerization, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, 45 (2008) 484–490.
- [16] M. Kimata, M. Hasegawa, N. Kotake, Mechanochemical polymerization of methyl methacrylate initiated by the grinding of quartz in an n-heptane solvent, *Powder Technol.*, 235 (2013) 336–340.