

平成 21 年 6 月 4 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550125

研究課題名 (和文) 超臨界二酸化炭素媒体中におけるニトロキシド法を用いた
制御/リビングラジカル重合研究課題名 (英文) Nitroxide-Mediated Control/Living Radical Polymerization
in Supercritical Carbon Dioxide

研究代表者

Per B. Zetterlund

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20322365

研究成果の概要：

本研究では、超臨界二酸化炭素中における、ニトロキシド法によるスチレンの制御/リビングラジカル重合 (CLRP) を行った結果、ポリマー粒子と媒体間におけるニトロキシドの分配が重合制御に悪影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、系内のモノマー濃度を上昇させることでニトロキシドの媒体への分配を抑制すると、均一系である溶液重合と比較して良好な重合制御が得られることを明らかにした。この現象は、不均一系での CLRP が均一系より優れていることを示した最初の例であり、不均一系での CLRP において超臨界二酸化炭素が有用であることを示すことができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：環境適応型媒体、制御/リビングラジカル重合、超臨界二酸化炭素、ニトロキシド法

1. 研究開始当初の背景

制御/リビングラジカル重合 (ニトロキシド法 (NMP), 原子移動ラジカル重合法 (ATRP), 可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT)) はラジカル重合の特徴を保持しつつ、分子量分布の狭い高分子やブロックコポリマーなどの高分子の精密設計が可能であることから、大変注目を集めている。例えば、NMP においては、生長ラジカルと「休止種」であるアルコキシアミンとの平衡を制御することにより、停止反応を抑制し、全ての高分子鎖が同様に生長

していく。従来、このような高分子を合成するためには、リビングイオン重合でしか可能でなく、イオン重合は、不純物の除去や有機媒体系で行えず、装置的にも複雑になり工業的には不利であった。しかし、1990 年代に制御/リビングラジカル重合が発見されて以来、世界の多くの高分子合成研究者が関わってきた。さらに、従来、研究の大半は有機溶剤を用いた均一系で行われてきたが、環境問題に対する関心が高まる中、高分子合成の分野においても、従来重合媒体として使用さ

れている有機溶剤の環境への悪影響が問題として取り上げられており、この問題を解決するため、環境負荷の少ない水媒体系への移行が盛んである。数年前より、現在、工業的高分子合成の中心である環境適応媒体である水媒体分散系での合成研究が活発化しており、工業レベルへの移行が強く意識され始めたことを示している。

ところで、超臨界二酸化炭素(scCO₂)は不燃、無毒、また重合媒体として用いた際には容易に乾燥ポリマーが得られるなどの利点を有することから水とは違った新規な環境適応型媒体として注目されている。

殆ど的高分子はscCO₂に溶解せず、ある臨界鎖長で沈殿してくることから、scCO₂は沈殿重合あるいは分散重合に最適な溶媒と考えられる。特に、分散重合では適当な分散安定剤が必要となるが、scCO₂中では、フッ素系やシリコン系のポリマーが必要となるのに対して、沈殿重合は非常にシンプルな系である。さらに高重合率まで進行すれば、純粋な生成高分子を乾燥状態で簡便に取り出すことができ、溶媒除去のエネルギーも節約することができる。これまで、当研究室においてはscCO₂を重合媒体とした高分子微粒子合成に関する一連の検討を行ってきており、制御/リビングラジカル重合についてはATRP法に関する報告をおこなっているが、scCO₂中でのNMPに関する報告は殆どなかった。今後、制御/リビングラジカル重合の工業化を見据えた場合に環境適応型媒体であるscCO₂での重合の最適条件の検討だけでなく、得られる高分子の物性も非常に興味を持たれる。

2. 研究の目的

(1) 超臨界二酸化炭素中でのニトロキシル化合物を用いた沈殿重合(界面活性剤不使用の系) 超臨界二酸化炭素中でのニトロキシル化合物を用いた沈殿重合系(P-NMP)による高分子微粒子の合成は世界初の試みであるため、これまでの超臨界二酸化炭素中での従来のラジカル重合系や有機溶媒系でのNMP法での知見を活かしながら、実験を進めるとともに検討を進めてゆく。

沈殿重合系ではリビングラジカル重合法に限らず従来系でも、最終重合率が低く100%に達しないことが第一の問題に挙げられる。超臨界二酸化炭素を重合媒体として用いる最大の利点は、80%以上の重合率であれば、容易に生成ポリマーをパウダー状で得られることであるから、P-NMP系においても高重合率を達成することが最も重要である。

沈殿重合系において重合率があがりにくい理由として、従来のラジカル重合法では重合開始剤が媒体に存在するため、モノマー濃度が低く高粘度の生成高分子微粒子内部で

は、開始(成長)ラジカルが効率的に働かなかったことが考えられている。NMP法をはじめとするリビングラジカル重合法を用いた沈殿重合系では、試薬の選択によりラジカルを粒子内で発生させることができることから、より高効率で重合が進行し高重合率化が期待される。既に我々はその良い手応えを得ている。

(2) 超臨界二酸化炭素中でのニトロキシル化合物を用いた分散重合(界面活性剤使用の系) 超臨界二酸化炭素中でのニトロキシル化合物を用いた分散重合系(D-NMP)による高分子微粒子の合成についてもチャレンジする。超臨界二酸化炭素中でのNMPについて基礎的実験データを収集するためにも、まずは反応性がよりニトロキシル化合物のなかでもSG1種を用いて、汎用モノマーのスチレン系において基礎的検討(SG1投入量、界面活性剤の種類および量、モノマー量などの影響)を進める。これらの知見を基に、他モノマー種や多成分系を試みる。さらに、SG1よりも安価なニトロキシル化合物へのD-NMPの適用範囲拡大を目指す。様々な系を試みるが、単なる適用範囲拡大だけでなく、それぞれの系において高重合率化をはじめ、狭い分子量分布や高リビング性などを達成することを目的とする。

3. 研究の方法

(1)超臨界二酸化炭素中におけるニトロキシル化合物を用いた種々のモノマーの制御/リビングラジカル沈殿重合を試みた。その中でも特に100-110°Cにおけるスチレン/SG1系及び120°Cにおけるスチレン/TEMPO系に焦点を当て研究を行い、モノマー種の違いによる重合挙動に与える影響についても同時に検討を行った。その結果、重合は高重合率まで進行し、得られたポリマーは分子量分布が狭く、末端の活性評価から高いリビング性も認められた。

次に、本重合系における最適条件について検討を行った。臨界鎖長、すなわち媒体中に溶解できなくなり析出するポリマー鎖長は非常に重要なパラメーターである。NMPのような制御/リビングラジカル重合系ではマクロ開始剤とモノマーの比を変化させることで、特定の重合率における鎖長を直線的に変化させることができる。さらに超臨界二酸化炭素中では、モノマーの媒体中への溶解度が圧力によっても変化することが知られている。そこで、各条件により作製されたポリマーの分子量・分子量分布から最適なマクロ開始剤/モノマー比及び圧力を明らかにした。さらに、超臨界二酸化炭素中における沈殿重合と同時に、安定剤を加えた分散重合につい

ても検討を行った。以前の検討において超臨界二酸化炭素中でのニトロキシル化合物を用いたスチレンの分散重合に成功している。本研究では、超臨界二酸化炭素中における両親媒性ブロックコポリマー及び開始剤、安定剤の両性質を併せ持つ inistab を用いた分散重合を試みた。初めに、上記安定剤を用いて SG1 を用いたスチレンの分散重合を行い、分子量分布の制御されたポリマーが得られた。次に、モノマーとして、アクリレート等の他のモノマーを用い、ニトロキシル化合物として TEMPO を用いた検討もを行い、分子量分布の制御されたポリマーの合成に成功した。

(2) (1)により得られたポリマーをマクロ開始剤として用い、異なるモノマーを重合することでブロックコポリマーの合成を試みた。超臨界二酸化炭素中で作製されたホモポリマーを二段階目に塊状・溶液重合においてブロックコポリマーを作製することに成功した。さらに二段階連続的に超臨界二酸化炭素中でニトロキシル化合物を用いた制御/リビングラジカル重合を行うことで有機溶剤を一切用いずにブロックコポリマーを得ることに成功した。さらに示唆屈折率計及び UV の両検出器を使用したゲル浸透クロマトグラフィーによる解析の結果、高いブロックコポリマー生成率を有していたことを明らかとした。

4. 研究成果

超臨界二酸化炭素は不燃、無毒、安価であることから、揮発性の有機溶剤に代わる新規な環境適応型媒体として注目を集めている。超臨界二酸化炭素には多くのポリマーが不溶であることから、これまで一般に沈殿・分散重合の媒体として広く研究対象にされてきた。本研究では、超臨界二酸化炭素中における、ニトロキシルを Control Agent として用いたスチレンの制御/リビングラジカル沈殿重合を行った。その際、ニトロキシルとして 2,2,5-トリメチル-4-フェニル-3-アザヘキサン-3-オキシ (TIPNO) , 及び N-tert-ブチル 1-N-[1-ジエチルフォスフォノ (2,2-ジメチルプロピル)] (SG1) を用いた。

独自に設計した 25 ml のステンレス耐圧容器中で 110 °C, 30 MPa の条件下で行った。アルコキシアミンは重合中に開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルとの反応により生成した。予備実験の結果、超臨界二酸化炭素中において重合後、減圧により媒体を除去すると生成物が粉末状態で得られるほど高重合率に達していることがわかった。数平均分子量は重合率とともにほぼ直線的に増加しており、分子量分布も狭く、重合挙動はリビング状態で進行していることを明らかにした (Fig. 1)。さらに、いずれのニトロキシルにおいても超臨界二酸化炭素中で得られた高分子は、トル

エン中で得られるものより優れたリビング性を示していた (Fig. 2)。

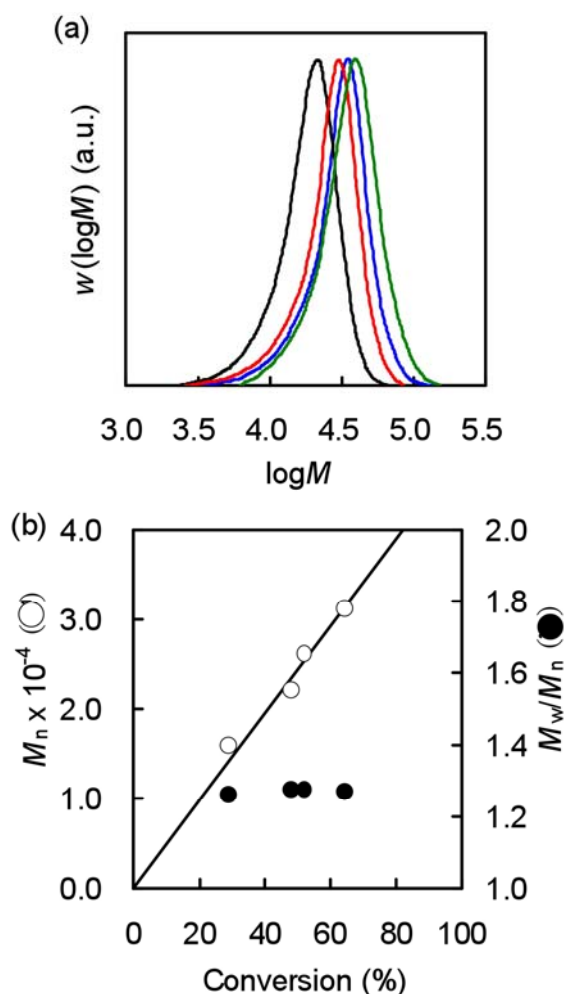


Fig. 1. (a) MWDs (normalized to peak height) at 29 (black), 48 (red), 52 (blue) and 64% (green) conversions, and (b) M_n and M_w/M_n for precipitation NMP of styrene in $scCO_2$ (70% (w/v) monomer, $[TIPNO]_0/[AIBN]_0 = 1.99$, 110 °C). Line: theoretical M_n ($M_{n,th}$) based on $f = 0.68$.

また、超臨界二酸化炭素媒体中において、ポリマー粒子と媒体間におけるニトロキシルの分配が重合制御に悪影響を及ぼし、その影響が(1)モノマー濃度が低い場合(2)TIPNOを用いた場合において際立つ事を明らかにした。さらに、いずれのニトロキシルを用いた場合も、系内のモノマー濃度を上昇させることでニトロキシルの媒体への分配を抑制し、均一系である溶液重合と比較して良好な重合制御が得られることを明らかにした。この現象は、我々の知る限り、不均一系での制御/リビングラジカル重合が均一系より優れていることを示した最初の例であり、ラジカル重合の制御を向上させる上で超臨界二酸化炭素が有用

であることを示しているものである。以上の結果は、制御/リビングラジカル重合の最適化というだけでなく、不均一系での制御/リビングラジカル重合が工業化においても有用であることを示す重要な結果である。

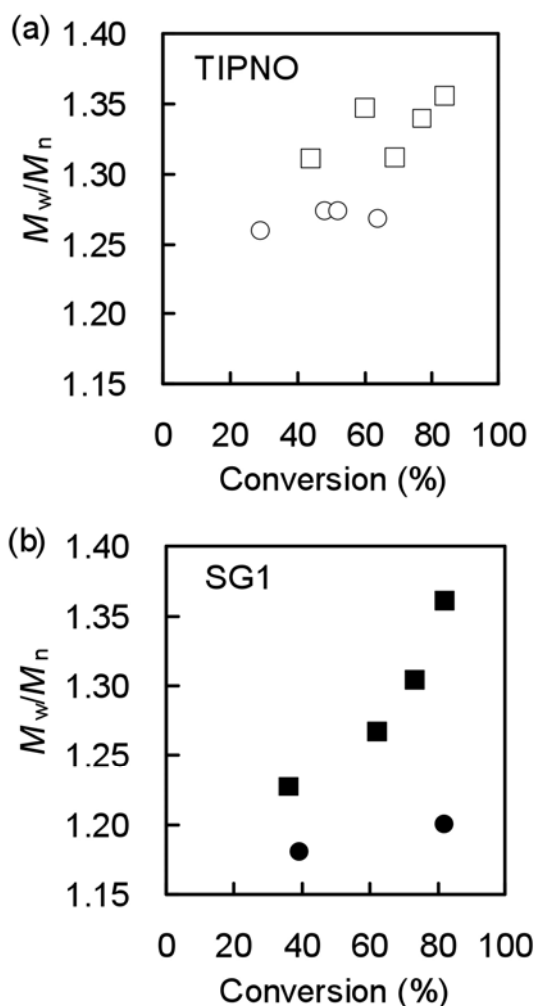


Fig. 2. Polydispersities (M_w/M_n) in precipitation (scCO₂; ○,●,) and solution (toluene; □,■) NMP of styrene (70% (w/v) monomer, [nitroxide]₀/[AIBN]₀ = 1.99, 110 °C). (a) TIPNO; (b) SG1.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計16件)

① P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, M. Okubo, Compartmentalization in atom transfer radical polymerization of styrene in dispersed systems: effects of target molecular weight and halide end group, *Macromolecules*, **42**, 2488 (2009) 査読有

② Md. N. Alam, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Network formation in nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene and divinylbenzene in miniemulsion: effect of macroinitiator hydrophilicity, *Polymer*, **50**, 1632 (2009) 査読有

③ 南 秀人, P. B. Zetterlund, 大久保 政芳, 制御/リビングラジカル重合の水媒体不均一系への適用, *高分子*, **58**, 78 (2009) 査読無

④ P. B. Zetterlund, Y. Saka, M. Okubo, Gelation and hollow particle formation in nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene and divinylbenzene in miniemulsion, *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 140 (2009) 査読有

⑤ P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, M. Okubo, Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems, *Chem. Rev.*, **108**(9), 3747 (2008) 査読有

⑥ F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Nitroxide-mediated precipitation polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide: Effects of monomer loading and nitroxide partitioning on control, *Eur. Polym. J.*, **44**, 4037 (2008) 査読有

⑦ Md N. Alam, P. B. Zetterlund, M. Okubo, TEMPO-mediated radical polymerization of styrene in aqueous miniemulsion: Macroinitiator concentration effect, *Polymer*, **49**, 3428 (2008) 査読有

⑧ F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Improved control in nitroxide-mediated radical polymerization using supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*, **41**, 2732 (2008) 査読有

⑨ Md. N. Alam, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Quantification of spontaneous initiation in radical polymerization of styrene in aqueous miniemulsion at high temperature, *Polymer*, **49**, 883 (2008) 査読有

⑩ P. B. Zetterlund, M. N. Alam, M. Okubo, Use of fluorescence-labeled macroinitiator to investigate nucleation mechanism in nitroxide-mediated crosslinking polymerization in aqueous miniemulsion, *Polym. J.*, **40**, 298 (2008) 査読有

⑪ Y. Kagawa, M. Kawasaki, P. B. Zetterlund, H. Minami, M. Okubo, Atom transfer radical polymerization of

- iso-butyl methacrylate in microemulsion with cationic and nonionic emulsifiers, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2354 (2007) 査読有
- ⑫ P. B. Zetterlund, T. Nakamura, M. Okubo, Mechanistic investigation of particle size effects in TEMPO-mediated radical polymerization of styrene in aqueous miniemulsion, *Macromolecules*, **40**, 8663 (2007) 査読有
- ⑬ J. Wakamatsu, M. Kawasaki, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Nitroxide-mediated radical polymerization in microemulsion, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2346 (2007) 査読有
- ⑭ R. Mchale, F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Nitroxide-mediated radical precipitation polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide, *Macromol. Chemistry and Physics*, **208**, 1813-1822 (2007) 査読有
- ⑮ P. B. Zetterlund, M. Okubo, Compartmentalization in TEMPO-mediated radical polymerization in dispersed systems: effects of macroinitiator concentration, *Macromol. Theory and Simul.*, **16**, 221 (2007) 査読有
- ⑯ Y. Saka, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Gel formation and primary chain lengths in nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene and divinylbenzene in miniemulsion, *Polymer*, **48**, 1229 (2007) 査読有
- [学会発表] (計 17 件)
- ① P. B. Zetterlund, F. Aldabbagh, M. Okubo, Beneficial effects of supercritical carbon dioxide on control in nitroxide-mediated radical polymerization, 第 15 回高分子ミクロスフェア討論会 (2008.11.12-14, 神戸大学)
- ② M. N. Alam, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Network formation in nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene and divinylbenzene in miniemulsion: Effect of macroinitiator hydrophilicity, 第 57 回高分子学会討論会 (2008.9.24-26, 大阪市立大学)
- ③ P. B. Zetterlund, F. Aldabbagh, M. Okubo, Improved control in nitroxide-mediated radical polymerization using supercritical carbon dioxide, 第 57 回高分子学会討論会 (2008.9.24-26, 大阪市立大学)
- ④ Y. Kagawa, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Kinetic features of ATRP in miniemulsion: Confined space effect and segregation effect, 第10 回環太平洋高分子国際会議 (The Pacific Polymer Conference, PPC10) (2007.12.4-7, 神戸国際会議場)
- ⑤ F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund, H. Minami, M. Okubo, Nitroxide-mediated precipitation polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide using TIPNO, 第 10 回環太平洋高分子国際会議 (The Pacific Polymer Conference, PPC10) (2007.12.4-7, 神戸国際会議場)
- ⑥ P. B. Zetterlund, T. Nakamura, M. N. Alam, J. Wakamatsu, M. Okubo, Compartmentalization, partitioning and interface effects in nitroxide-mediated polymerization in dispersed systems, 第 10 回環太平洋高分子国際会議 (The Pacific Polymer Conference, PPC10) (2007.12.4-7, 神戸国際会議場)
- ⑦ R. McHale, F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Nitroxide-mediated radical precipitation polymerization of styrene employing supercritical carbon dioxide as medium, 第 56 回高分子討論会 (2007.9.19-21, 名古屋)
- ⑧ P. B. Zetterlund, 中村 匡, M. N. Alam, 大久保 政芳, Nitroxide-mediated polymerization in dispersed systems: Compartmentalization, partitioning and interface effects, 第56 回高分子討論会 (2007.9.19-21, 名古屋)
- ⑨ 若松 純平, P. B. Zetterlund, 香川 靖之, 大久保 政芳, 水媒体不均一系におけるニトロキシル制御/リビングマイクロエマルジョン重合, 第53 回高分子研究発表会 (神戸) (2007.7.20)
- ⑩ M. N. Alam, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Nitroxide-mediated radical polymerization in miniemulsion: Bimolecular termination in monomer-free model system, 2007 Gordon Research Conference (2007.6.24-29, アメリカ)
- ⑪ Y. Kagawa, P. B. Zetterlund, H. Minami, M. Okubo, Compartmentalization and partitioning effect in microemulsion ATRP, 2007 Gordon Research Conference (2007.6.24-29, アメリカ)

- ⑫ P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, J. Wakamatsu, M. Okubo, "Confined space effect" on deactivation in nitroxide-mediated polymerization in aqueous dispersed systems, 2007 Gordon Research Conference (2007. 6. 24-29, アメリカ)
- ⑬ P. B. Zetterlund, M. Okubo, Effects of compartmentalization and partitioning in nitroxide-mediated radical polymerization in dispersed systems, 第56回高分子学会年次大会 (2007. 5. 29-31, 京都国際会議場)
- ⑭ R. McHale, F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Nitroxide-mediated radical precipitation polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide, 第56回高分子学会年次大会 (2007. 5. 29-31, 京都国際会議場)
- ⑮ M. N. Alam, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Nitroxide-mediated radical polymerization in miniemulsion: Bimolecular termination in monomer-free model systems, 第56回高分子学会年次大会 (2007. 5. 29-31, 京都国際会議場)
- ⑯ 中村 匡, P. B. Zetterlund, 香川 靖之, 大久保 政芳, ニトロキシル制御/リビングラジカルミニエマルジョン重合における粒子径がニトロキシル濃度に与える影響, 第56回高分子学会年次大会 (2007. 5. 29-31, 京都国際会議場)
- ⑰ 香川 靖之, 南 秀人, P. B. Zetterlund, 大久保 政芳, ミニエマルジョン系での原子移動ラジカル重合における銅触媒の分配及びコンパートメンタリゼーション効果, 第56回高分子学会年次大会 (2007. 5. 29-31, 京都国際会議場)

[その他]

本研究成果は19年度のゴードン研究会議でのポスター発表「“Confined Space Effect” on Deactivation in Nitroxide-Mediated Polymerization in Aqueous Dispersed Systems」に対して Poster Prize (third prize) を授与されるなど、世界最高峰の研究者が集まる会議においてもそのレベルの高さが認められた。さらに、化学分野において世界最高の総説誌と位置づけられる *Chemical Reviews* 誌 (Impact Factor: 22.76) に「水媒体不均一系でのリビングラジカル重合」と題する総説 (48項, 引用文献数 507) が受理され、すでに掲載されている。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

Per B. Zetterlund
神戸大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 20322365

(2) 研究分担者

大久保 政芳 (OKUBO MASAYOSHI)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30031131

(3) 連携研究者

なし