

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月2日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560790

研究課題名（和文） 不均一系制御／リビングラジカル重合プロセスの設計基盤の確立

研究課題名（英文） Fundamentals of Designing Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems

研究代表者

飛田 英孝 (TOBITA HIDETAKA)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30237101

研究成果の概要（和文）：各種の制御／リビングラジカル重合(CLRP)を 200nm 程度以下の微小反応場において行った場合の速度論的特徴を解明した。CLRP の重合速度を統一的に記述できる速度式を導出し、これを用いて微小反応場におけるバルク重合速度との違いが「一分子濃度効果」「統計的濃度揺らぎ効果」と名付けた2つの効果に基づいて説明できることを示すとともに、バルク重合とは顕著に異なる重合速度を示し始める閾値となる液滴径を簡便な式により提示した。

研究成果の概要（英文）：The polymerization kinetics of various controlled/living radical polymerization (CLRP) inside submicron particles (<200nm) are investigated. The polymerization rates of CLRPs are conveniently represented by a simple formula in a unified manner, which clarifies the differences from the bulk polymerization systems. The differences result from two important factors unique to nano-sized reaction loci, “single-molecule-concentration effect” and “statistical concentration variation effect”. The threshold particle diameters below which the polymerization rate becomes larger/smaller than that for bulk polymerization are successfully represented by simple equations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：重合プロセス

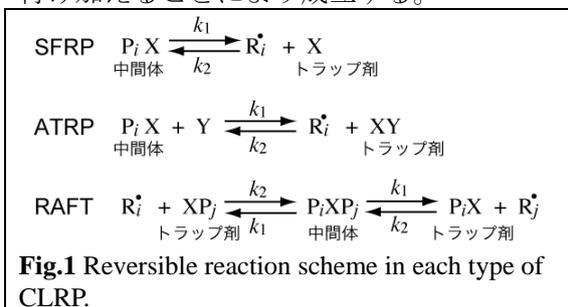
1. 研究開始当初の背景

古典的ラジカル重合の有する優れた汎用性にリビング性に起因する高い制御性を付与した制御／リビングラジカル重合は、高品質・高機能な高分子を合成することのできる画期的な重合手法である。また、環境問題への配慮から水、超臨界二酸化炭素、

イオン液体などがこれまでの有機溶剤の代替媒体として注目されており、不均一系における重合反応は微粒子合成のみならず環境対応型媒体中での重合方法としても注目されている。

代表的な制御／リビングラジカル重合としては、安定ラジカル媒介重合 (SFRP,ニ

トロキシド媒介重合(NMPを含む)、原子移動ラジカル重合(ATRP)、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合などが挙げられる。これらの重合反応は、通常のラジカル重合にそれぞれ、下図に示すような可逆反応を付け加えることにより成立する。



従来の研究では、これらの重合反応が個別的に研究されるのみで、制御/リビングラジカル重合を統一的に理解し、その設計指針を提供する研究は為されていない状況にあった。

2. 研究の目的

本研究は、水媒体不均一系における制御/リビングラジカル重合プロセスを設計する際に基盤となる反応工学理論の確立を目指すものである。具体的には、粒子直径200nm以下程度の領域を対象として、制御/リビングラジカル重合プロセスを設計・制御するための基礎となる反応工学理論を確立することを3年間の研究目標とした。

3. 研究の方法

物質移動の影響が無視小であるミニエマルション重合を対象とした理想系での反応工学理論の基盤形成を行った。具体的には、一つ一つのモノマー滴を微小な「マイクロリアクター」と考え得るミニエマルション重合を想定した理想系に対するモンテカルロ(MC)シミュレーションプログラムを作成し、これを用いた数値実験を1つの軸に、当研究室で行う実験及び国内外の実験報告をもう一つの軸として研究を進めた。

4. 研究成果

(1) CLRPの重合速度式の提案

従来 CLRP に対して使われてきた、ドーマントという用語を敢えて使わず、Fig.1に示すような「トラップ剤」「中間体」という分類をすることにより、各種のCLRPが統一的に次式で表現できることを世界で初めて示した。

$$R_p = k_p [M] K \frac{[Interm]}{[Trap]} \quad (1)$$

式(1)で必要とされる K , $[Interm]$, $[Trap]$ は以下の表にて与えられる。

	K [mol•L ⁻¹]	$[Interm]$	$[Trap]$
SFRP	k_1/k_2	$[PX]$	$[X]$
ATRP	$k_1[Y]/k_2$	$[PX]$	$[XY]$
RAFT	k_1/k_2	$[PXP]$	$[XP]$

式(1)を用いて、ナノサイズの微小液滴内の重合反応とバルク系(無限に大きな反応系)との違いを明らかにする検討を行った。(実際には、式(1)は微小反応場におけるMCシミュレーションを行う中で気づき、理論的導出を行ったものであり、ここでの報告と実際の研究順序とは異なる。)

(2) 「1分子濃度効果」の提案

低濃度成分については、微小液滴内に1分子が存在するだけでも対応するバルク重合時よりも高い濃度を示す場合がある。式(1)より、そのような低濃度成分がトラップ剤である場合、液滴径減少とともに重合速度は減少することになり、中間体である場合は逆に増大することになる。

SFRP及びATRPの場合、 $[Trap] \ll [Interm]$ なる条件が成立する。液滴内にラジカルが存在する時、少なくとも1個のトラップ剤が存在するため、液滴内において1個のトラップ剤が占める濃度がバルク系よりも大きくなる場合、ミニエマルション重合速度はバルク重合よりも小さくなる。

直径 D_p なる液滴内において、1分子が占める濃度は、 $1/\{N_A (\pi/6) D_p^3\}$ にて表される。ここで、 N_A はアボガドロ数である。この濃度が、バルク重合時のトラップ剤濃度 $[Trap]_{bulk}$ と等しくなったとき ($D_p = D_{p,Trap}^{(1)}$)、重合速度はバルク重合時と等しく、 $D_{p,Trap}^{(1)}$ より小さな液滴径で重合速度はバルク重合よりも小さくなることが予想される。従って、重合速度がバルク重合よりも減少し始める閾値となる液滴径は、次式にて表されることになる。

$$D_{p,Trap}^{(1)} = \left(\frac{6}{\pi N_A [Trap]_{bulk}} \right)^{1/3} \quad (2)$$

式(2)中の対応するバルク重合時のトラップ剤濃度、 $[Trap]_{bulk}$ はバルク重合時の各成分に対する物質収支を表す連立常微分方程式を解くことにより容易に算出することができる。

液滴内にて1分子が占める濃度は、微小液滴化に伴い、直径の3乗に比例して増大するので、上記の閾値以下の液滴径では、重合速度は液滴径の3乗に比例して減少する。

一方、RAFT重合においては、 $[Interm] \ll [Trap]$ なる条件を満たすことが多い。粒子内で1個の中間体分子の占める濃度がバルク系よりも大きい場合、重合速度はバルク重合

よりも大きくなる。RAFT 重合では、中間体とラジカルが頻繁に交代するため、液滴内における有効な中間体数（時間平均）は、古典的乳化重合時の粒子当たりの平均ラジカル数 \bar{n} と、ラジカルのアクティブな時間割合 ϕ_A を用いて $\bar{n}(1-\phi_A)$ にて表される。液滴内での中間体の有効濃度がバルク重合時の中間体濃度 $[Interm]_{\text{bulk}}$ に比べて大きくなると重合速度がバルク重合よりも大きくなると考えられる。従って、液滴径を式(3)で表される直径、 $D_{p,Interm}^{(1)}$ よりも小さくすれば、重合速度はバルク重合よりも急激に大きくなることになる。

$$D_{p,Interm}^{(1)} = \left(\frac{6\bar{n}(1-\phi_A)}{\pi N_A [Interm]_{\text{bulk}}} \right)^{1/3} \quad (3)$$

$$\phi_A = K / (K + [Trap]_{\text{bulk}})$$

ラジカルの活性時間割合

このような小液滴化による重合加速（すなわち生産性の向上）は、古典的ラジカル重合における小液滴化による重合加速と基本的に同様の現象である。式(3)は、バルク重合時の中間体濃度、 $[Interm]_{\text{bulk}}$ の代わりに、ラジカル濃度 $[R^*]_{\text{bulk}}$ を用いることにより、次式のように書き表すこともできる。

$$D_{p,R^*}^{(1)} = \left(\frac{6\bar{n}\phi_A}{\pi N_A [R^*]_{\text{bulk}}} \right)^{1/3} \quad (4)$$

式(4)は、RAFT 重合のみならず、(中間体の存在しない) 退化的連鎖移動重合や古典的ラジカル重合にも適用できる汎用性の高い式である。

1 分子濃度効果理論及び式(2)-(4)はいずれも、本研究により世界で初めて提案されたものであり、ミニエマルジョン重合におけるナノ微粒粒子合成プロセスを設計する上で重要な知見を与えるものである。

(3) 「統計的濃度揺らぎ効果」の提案

微小粒子系においては、各成分濃度の統計的揺らぎが無視できなくなる場合がある。SFRP 及び ATRP の場合、液滴径減少に伴い低濃度成分であるトラップ剤分子数に統計的揺らぎが生じるようになる。液滴内のトラップ剤数が数個程度になると液滴間での統計的濃度揺らぎが顕著になる。式(1)において、トラップ剤濃度は分母にあるため、平均の逆数と逆数の平均に対する数学的関係： $1/\langle [Trap]_{\text{Act},i} \rangle < \langle 1/[Trap]_{\text{Act},i} \rangle$ より、統計的濃度揺らぎにより重合加速が生じることが分かる。ここで、添え字 Act は活性ラジカルが存在する期間を表し（粒子内で中間体からラジカルが発生するとトラップ剤が 1 個増えることに注意）、 $\langle \rangle$ は全粒子に対する平均値を

表す。粒子間のばらつきが無視できなくなる粒子当たりのトラップ剤数を $\bar{n}_{\text{Trap}}^{(sv)}$ とすると、次式で表される $D_{p,Trap}^{(sv)}$ 以下の粒径で濃度揺らぎ効果による加速が生じることになる。

$$D_{p,Trap}^{(sv)} = \left(\frac{6\bar{n}_{\text{Trap}}^{(sv)}}{\pi N_A [Trap]_{\text{bulk}}} \right)^{1/3} \quad (5)$$

式(5)において、 $\bar{n}_{\text{Trap}}^{(sv)} = 10 \sim 20$ 程度であり、 $k_2/k_t > 0.5$ では 10 程度を、 $k_2/k_t < 0.1$ では 20 程度となる。（ここで k_t は停止反応速度定数を表す。）統計的濃度揺らぎによる重合加速を生じ始める液滴内の平均トラップ剤数 $\bar{n}_{\text{Trap}}^{(sv)}$

と k_2/k_t の関係について、簡便なモデルを用いて表現することにも成功し、容易に式(5)を適用できる方法を提示した。（雑誌論文[5]）

ばらつきがあった方が、系全体の効率が良い（重合速度が速くなる）という上記の知見は我々の直観に反する興味深い挙動である。生物の多様性など、多様な方がシステムとして優れているという事は定性的には良く語られるが、定量的・具体的に多様性の優位性を示す例は少なく、重合反応のみならず、他分野においてもシステムの効率を考える際に重要な知見を与えていると考えている。

一方、RAFT 系においては、 $[Interm] \ll [Trap]$ なる条件を満たすことが多い。従って、液滴径を小さくしていくと、まず、液滴間での中間体数の揺らぎが大きくなる。しかしながら、中間体濃度は式(1)の分子にあるため、 $[Interm]$ のみが揺らいでも、重合速度は平均濃度から算出される値と一致することになる。それでは、RAFT 系では統計的濃度揺らぎによる重合速度変化は生じないのだろうか。

我々は、1 分子濃度効果が生ずるよりも、さらに小さな液滴径にすることにより、中間体濃度だけでなくモノマー濃度にも統計的濃度揺らぎが生ずることを見いだした。 $[Interm]$ と $[M]$ の 2 つの項が相関を持って揺らぐとき、もはや平均濃度で表示される重合速度とは一致しない。詳細は雑誌論文[2]に譲るが、次式で表される液滴径以下にした場合に、平均濃度から予測される重合速度に比べて重合速度が遅くなることを見いだした。

$$D_{p,M}^{(sv)} = \left\{ \frac{360k_p \bar{n} \phi_A}{R_1 (N_A \pi)^2} \right\}^{1/6} \quad (6)$$

ここで、 k_p は成長反応速度定数、 R_1 は油相体積（モノマーとポリマーの体積の合計）当たりのラジカル発生速度である。式(6)は、 $\phi_A = 1$ とすることにより、退化的連鎖移動重合や古典的ラジカル重合にも適用できる一般性の高い式である。ただし、ここでの理論では、

液滴からのモノマーの移動を考慮していないため、モノマーの液滴間での移動が激しい場合には、統計的濃度揺らぎによる重合速度の低下は観測が困難であることが予想される。

従来の微粒子分散系における重合反応では、平均濃度を用いて重合反応速度を記述できるというのが「常識」であり、統計的濃度揺らぎが重合速度に影響を与えるというのは、まったく新しい知見である。

(4) モンテカルロ・シミュレーションによる理論の妥当性評価

[Trap] << [Interm] なる条件が成立する SFRP あるいは ATRP の場合、式(2), (5)より、 $D_{p,Trap}^{(1)} < D_p < D_{p,Trap}^{(sv)}$ なる液滴サイズにおいて、対応するバルク重合よりも重合速度が大きくなる加速の窓(Acceleration Window)が生ずることが示唆される。

Fig.2 に ATRP 系に対する重合速度と粒子径の関係の一例を示すが、式(2), (5)に基づく加速の窓は、粒径による重合速度の変化を良好に表現していることが分かる。

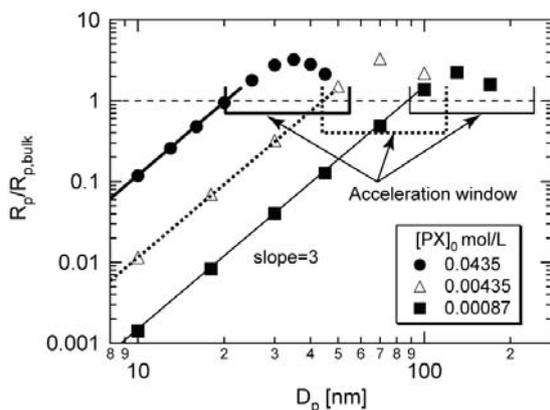


Fig.2 Calculated ATRP miniemulsion polymerization rate at 1% conversion. The acceleration window is calculated from Equation (2) and (5).

一方、RAFT 重合の場合、通常、 $D_{p,M}^{(sv)} < D_{p,Interm}^{(1)}$ となる。液滴径を小さくしていくと、まず $D_{p,Interm}^{(1)}$ 以下の液滴径で顕著な重合加速を生じ、さらに小液滴化し、 $D_{p,M}^{(sv)}$ 以下になると平均濃度から予測される重合速度よりも遅くなる。

Fig.3 に RAFT 重合に対するモンテカルロ (MC)シミュレーション結果の一例を示す。ここで、式(2)より算出される $D_{p,Interm}^{(1)}$ は約 210 nm であり、理論予測通り、200nm 程度以下で急激な重合加速が見られる。

Fig. 4 に Fig.3 と同じ条件において、平均濃度から予測される重合速度と MCシミュレーションより得られた重合速度の比を示す。本

計算条件では、 $D_{p,M}^{(sv)}=60\text{nm}$ となるが、約 60 nm 程度以下で平均濃度から予測される重合速度よりも顕著な減少が生じていることが分かる。Fig.3 において、25nm における極めて大きな減速は、統計的濃度揺らぎによるものである。

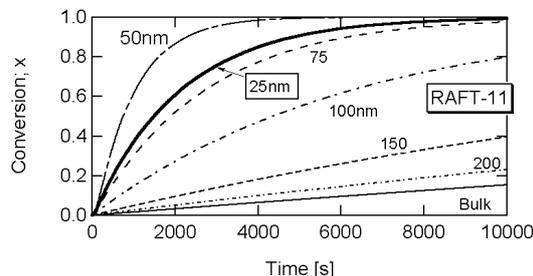


Fig.3 Conversion development for the RAFT miniemulsion polymerization under condition RAFT-11 in ref.[2]

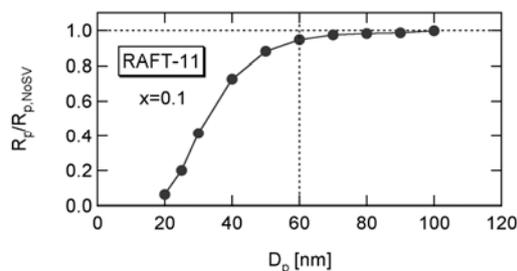


Fig.4 Ratio between the true miniemulsion polymerization rate R_p and the polymerization rate obtained by using the average concentrations without accounting for the statistical variation effect $R_{p,NoSV}$ for RAFT-11 at conversion, $x=0.1$.

本研究において提案した理論式は、いずれも MC 結果と良好に一致し、その妥当性が検証された。

(5) RAFT の重合メカニズムの解明

バルク系における RAFT 重合では、RAFT 剤添加による抑制効果 (RAFT 剤量増大に伴う重合速度の減少) が広く知られており、これを説明する重合機構として、(a) 中間体と活性ラジカルの停止反応が生ずるとする Intermediate Termination Model (以下、ITM と略す) と、(b) 中間体からのラジカル発生が遅いとする Slow Fragmentation Model (以下、SFM と略す) の 2 種のモデルが提案され、過去 10 年以上にわたり論争が行われてきたが、バルク重合実験からは確固とした結論は得られていないという状況にあった。

我々は式(3)に基づいて、RAFT 重合をミニエマルジョン重合させれば、ITM の場合であれば、液滴径減少に伴い顕著な重合加速を生じるが、SFM では重合加速は生じないということに気づいた。そこで、RAFT 剤として高分子化した dithiobenzoate を用いたスチレン

のミニエマルジョン重合を行い、Fig.5 に示すようにミニエマルジョン重合において顕著な重合速度の増大が見られることを示した。このことは、本反応系では、ITM が妥当であることを示している。

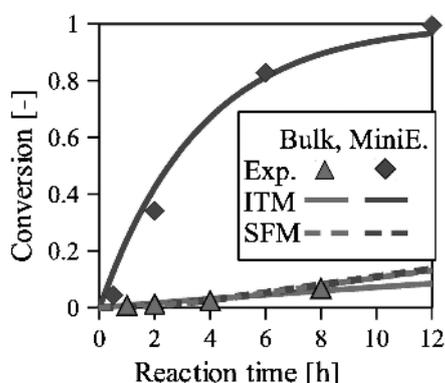


Fig.5 Comparison of measured and calculated conversion development. Significant rate increase in miniemulsion polymerization conforms to the ITM.

このようなミニエマルジョン重合を活用したRAFT重合メカニズムの解明は、過去10年以上にわたって繰り返された論争に終止符を打つ画期的な研究であり、本研究を報告した論文[1]は、注目論文として出版社のHPから無料でダウンロードできる論文として公開されている。(5/2 現在)

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6件)

1. K. Suzuki, Y. Nishimura, Y. Kanematsu, Y. Masuda, S. Satoh, H. Tobita, "Experimental Validation of Intermediate Termination in RAFT Polymerization with Dithiobenzoate via Comparison of Miniemulsion and Bulk Polymerization Rates", *Macromol. React. Eng.*, 査読有, Vol.6, 17-23 (2012)
2. H. Tobita, "Threshold Particle Diameters in Miniemulsion Reversible-Deactivation Radical Polymerization", *Polymers*, 査読有, Vol. 3, 1944-1971 (2011)
3. H. Tobita, "Effects of Retardation and Variation of Monomer Concentration in RAFT Miniemulsion Polymerization", *Macromol. Theory Simul.*, 査読有, Vol. 20, 709-720 (2011)
4. H. Tobita, "Effects of Fluctuation

and Segregation in the Rate Acceleration of ATRP Miniemulsion Polymerization", *Macromol. Theory Simul.*, 査読有, Vol.20, 179-190 (2011)

5. H. Tobita, "Modeling Controlled / Living Radical Polymerization Kinetics: Bulk and Miniemulsion", *Macromol. React. Eng.*, 査読有, Vol.4, 643-662 (2010)
6. H. Tobita, "Fundamentals of RAFT Miniemulsion Polymerization", *Macromol. Symp.*, 査読有, Vol.288, 16-24 (2010)

[学会発表] (計14件)

1. K. Suzuki, Y. Nishimura, Y. Kanematsu, Y. Masuda, S. Satoh, H. Tobita, M. Nomura, "Experimental Method to Discriminate between Two Controversial Models for RAFT Polymerization", 2011年12月13日, Hong Kong, China
2. H. Tobita, "Threshold Particle Diameters in Miniemulsion Reversible-Deactivation Radical Polymerization", The 4th Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres, 招待講演, 2011年12月12日, Hong Kong, China
3. K. Suzuki, Y. Kanematsu, S. Satoh, H. Tobita, "Experimental Method utilizing Miniemulsion Polymerization to Discriminate between Two Controversial Models for RAFT Polymerization", 第4回化学工学3支部合同福井大会, 2011年12月9日, 福井
4. 兼松佑多, 西村祐子, 増田佳恵, 三浦崇嗣, 金海考祐, 佐藤秀左エ門, 鈴木清, 飛田英孝, "RAFT重合抑制機構のミニエマルジョン重合による検討", 第4回化学工学3支部合同福井大会, 2011年12月8日, 福井
5. 谷田侑也, 大槻誠也, 杉山卓弥, 飛田英孝, "ミニエマルジョン系における可逆的不活性化ラジカル重合の速度論: 2. RAFTにおける特徴的粒子径", 第4回化学工学3支部合同福井大会, 2011年12月8日, 福井
6. 田中博之, 上野祐嗣, 飛田英孝, "ミニエマルジョン系における可逆的不活性化ラジカル重合の速度論: 1. SRMP, ATRPにおける特徴的粒子径", 第4回化学工学3支部合同福井大会, 2011年12月8日, 福井
7. 鈴木清, 西村祐子, 兼松佑多, 増田佳恵, 佐藤秀左エ門, 飛田英孝, "RAFTミニエマ

- ルシオン重合の速度論～実験的検討”，第60回高分子討論会，2011年9月28日，岡山
8. 飛田英孝，“乳化分散系における制御／リビングラジカル重合の速度論”，第60回高分子討論会，2011年9月28日，岡山
 9. H. Tobita, “Modeling Controlled/Living Radical Polymerization Kinetics: Bulk and Miniemulsion”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 紹介講演, 2010年12月17日, Honolulu, USA
 10. 飛田英孝，“制御／リビングラジカル重合の速度論：3. RAFTのミニエマルション重合”，第16回高分子ミクロスフェア討論会，2010年11月10日，福井
 11. 飛田英孝，“制御／リビングラジカル重合の速度論：2. SFRP, ATRPのミニエマルション重合”，第16回高分子ミクロスフェア討論会，2010年11月10日，福井
 12. 飛田英孝，“制御／リビングラジカル重合の速度論：1. バルク重合”，第16回高分子ミクロスフェア討論会，2010年11月10日，福井
 13. H. Tobita, “Effects of Nano-Sized Polymerization Locus on the Kinetics of Controlled/Living Radical Polymerization”, The 3rd Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres, 招待講演, 2009年9月22日, Jeju, Korea
 14. H. Tobita, “Fundamentals of RAFT Miniemulsion Polymerization”, The 2nd International Symposium on Advanced Particles, 2009年4月29日, 横浜

[図書] (計1件)

1. H. Tobita, CRC Press, Advanced Polymer Nanoparticles, 2011, 総ページ数 372 (内 263-305)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飛田 英孝 (TOBITA HIDETAKA)
福井大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30237101