

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560938

研究課題名(和文)不均一系可逆的不活性化ラジカル重合プロセスにおける高分子構造の精密制御

研究課題名(英文)Control of Reversible-Deactivation Radical Polymerization in a Heterogeneous Medium

研究代表者

飛田 英孝(TOBITA, Hidetaka)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30237101

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：多様なビニル化合物に適用できるラジカル重合にリビング性を付与した可逆的不活性化ラジカル重合反応を微小液滴内にて重合した場合、バルク重合系とは顕著に重合速度が異なる液滴サイズ領域が存在することを定量的に示した。また、本理論を活用して、過去10年以上にわたって論争が続いてきた可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合機構に対する2つのモデルのうち、中間体停止モデルが妥当であることを実験的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Free-radical polymerization is one of the most versatile polymerization techniques, and by introducing various types of reversible-deactivation reactions for the growing radicals, the polymerization system could be endowed with livingness to be called as the reversible-deactivation radical polymerization (RDRP). For a miniemulsion RDRP, the threshold diameters below which the polymerization rate deviates significantly from the corresponding bulk polymerization are shown quantitatively. On the basis of the present theory, it was found that the intermediate termination model applies for the dithiobenzoate-mediated RAFT polymerization of styrene.

研究分野：高分子反応工学

キーワード：リビングラジカル重合 乳化重合 ナノ粒子材料 重合速度 シミュレーション

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可逆的不活性化ラジカル重合は、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。本反応系は、2010年に IUPAC が可逆的不活性化ラジカル重合 (Reversible-Deactivation Radical Polymerization, 以下 RDRP と表記) という新しい用語を提案した[1]にもかかわらず、昨今でもリビングラジカル重合、制御/リビングラジカル重合といった用語が広く使われるなど、用語の使用にも混乱が見られる発展途上の重合系である。

一方、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媒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。

古典的ラジカル重合では、微小液滴内にて重合を行うと、ラジカルの孤立効果により重合速度がバルク重合よりも顕著に増大することが知られているが、RDRP では必ずしも重合速度が増大しないことが知られており、不均一系可逆的不活性化ラジカル重合プロセス開発の基盤が整わない状態にあった。特に、可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合に対しては、RAFT 剤濃度増大に伴う抑制効果を説明するモデルとして提案された2つのタイプのモデルをめぐって、過去10年以上にもわたり継続しており、バルク重合ではその識別がきわめて困難であることが示されていた。[2-4]

2. 研究の目的

本研究は、水媒体不均一系における可逆的不活性化ラジカル重合プロセスにおいて、分子量・構造が高度に制御された高分子を生産するための反応工学理論の構築を目的とする。

3. 研究の方法

RDRP は、リビング性を付与するために用いられる可逆的不活性化反応の種類により区別される。代表的な可逆的不活性化ラジカル重合としては、安定ラジカル媒介重合 (SRMP)、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、これらを Fig.1 に示す。これらの可逆反応において、開裂によりラジカルを発生する種を Radical Generating Species (RGS)、活性ラジカルに結合し不活性化する物質を Trap 剤と呼ぶことにする。

RDRP もラジカル重合の一種であるので、その重合速度は、

$$R_p = k_p [M][R^*] \quad (1)$$

にて表すことができる。ここで、 k_p は成長反応速度定数、 $[M]$ はモノマー濃度、 $[R^*]$ は活性ラジカル濃度である。

単に重合反応速度を算出するだけであれば、(1)式は有用であるが、RDRP に特徴的な可逆反応に関する情報を含んでいないため、この式のみでは RDRP 反応系を適切に設計・制御することは困難である。

そこで、RDRP に特有の重合速度表現として、次式を提案した。[5]

$$R_p = k_p [M] K \frac{[RGS]}{[Trap]} \quad (2)$$

ここで、 K は平衡定数 ($=k_1/k_2$, ATRP の場合のみ $K=k_1'[Y]/k_2$) である

(2)式は、各種の RDRP を統一的に設計・制御することを可能にする有用な式である。

本研究では、(2)式に基づいて、微小反応場の大きさと重合速度の関係を解明する。また、微小反応場に特徴的な重合挙動を活用して、RAFT 重合に対して提案されている2種のモデルを識別する方法を提案するとともに、実験的に検証する。

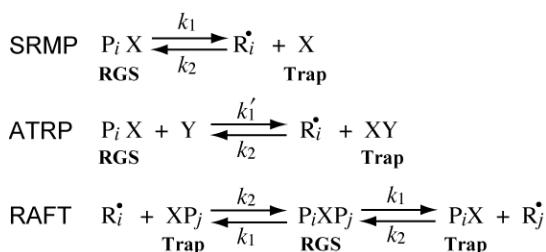


Fig.1 Reversible deactivation reaction scheme in each type of reversible-deactivation radical polymerization (RDRP). In the figure, $P_i X$ or XP_j is the dormant polymer with chain length i . R_i^* is the active polymer radical with chain length i .

4. 研究成果

(1) 微小反応場における重合反応速度

モノマーを微小液滴として連続相 (通常、水) に分散させ、形成された液滴内で重合反応が進行するミニエマルション重合を考える。本反応系では、多くの場合、連続相に可溶性開始剤が用いられ、連続相内で発生したラジカルが間欠的に液滴内に侵入を繰り返す、重合反応が進行する。十分に液滴径が小さい場合、古典的ラジカル重合では、1個目のラジカルが侵入すると液滴内にて単独ラジカルによる重合反応が進行し、2個目のラジカルが侵入すると、瞬時にラジカル同士の2分子停止反応により重合反応が停止する。このような反応系を 0-1 システム[6]と呼び、微小反応系に特徴的な重合挙動を示す。0-1 システムでは、液滴内からのラジカルの脱出が無視できる場合、液滴内部での平均ラジカル数は、 $\bar{n}=0.5$ となる。

一般に、反応場を分割しても濃度が変化することはない。しかしながら、反応場に反応種が1個存在するか、全く存在しないかという状況まで分割すると、1分子を有する反応場の濃度は、分割前のバルク系よりも高濃度を呈するようになる。Table 1 に微小液滴内で

1 分子が占める濃度を示す。

Table 1. Concentration of a single molecule inside a particle with diameter d .

Particle diameter, d nm	Concentration of a single molecule, [Single] _p mol · L ⁻¹
1000 (=1μm)	3.18 x 10 ⁻⁹
200	3.97 x 10 ⁻⁷
150	9.43 x 10 ⁻⁷
100	3.18 x 10 ⁻⁶
50	2.55 x 10 ⁻⁵
25	2.04 x 10 ⁻⁴

通常、ラジカル重合では、ラジカル濃度[R^{*}]は 1x10⁻⁶ mol·L⁻¹ 以下であるので、 $d=100\text{nm}$ 程度以下では、液滴内での平均ラジカル数が $\bar{n}=0.5$ と 1 以下であることを考慮しても、きわめて高いラジカル濃度を呈することがわかる。これが古典的ラジカル重合における乳化重合にて、きわめて高速に重合反応が進行する基本原理である。このように、液滴内に存在する 1 分子が、バルク重合系よりも高濃度になることによる重合挙動の変化を「1 分子濃度効果(Single-Molecule Concentration Effect)」と名付けた。

次に、(2)式に基づいて RDRP の場合を考える。SRMP 及び ATRP では、平衡は RGS 側に大きく偏っており、[RGS] \gg [Trap]なる関係が成立する。したがって、微小液滴内に反応液を分割した際、1 分子濃度効果を生じ得る低濃度成分は、Trap 剤である。(2)式において、[Trap]は分母に存在するので、1 分子濃度効果によりバルク重合よりも高濃度になると、重合速度は低下することになる。バルク重合時の Trap 剤濃度 [Trap]_{bulk} と液滴内での 1 分子濃度 ($=1/\{N_A(\pi/6)d^3\}$) を等値することにより、下記の液滴径以下の状態で、バルク重合よりも重合速度が低下することがわかる。

$$d_{\text{Trap}}^{(1)} = \left(\frac{6}{pN_A[\text{Trap}]_{\text{bulk}}} \right)^{1/3} \quad (3)$$

ここで、 N_A はアボガド口数を表す。

重合反応速度が、液滴径の減少にともなって低下することは、SRMP, ATRP に対して通常の乳化重合を行うことが困難であることを示唆する。乳化重合では、数ミクロン以上という大きなモノマー滴とナノスケールのミセルが共存することになるが、この時、古典的乳化重合の場合とは逆にミセル内での重合速度が巨大モノマー滴内での重合速度よりも遅くなるため、重合の主な反応場はモノマー滴となると考えられる。ただし、モノマー滴をサブミクロンサイズまで小さくすると、モノマー滴内での重合(すなわちミニエマルジョン重合)した粒子が形成され、一件、通常の乳化重合が成功したように見えることがあるので注意を要する。

一方、RAFT 重合では、[RGS] $<$ [Trap] (後

述するように、中間体停止モデルでは、[RGS]は [Trap] よりはるかに小さくなるのに対し、緩慢開裂モデルでは、[RGS]は通常 [Trap] より小さいものの、中間体停止モデルの場合よりも圧倒的に大きくなる)となるので、1 分子濃度効果は、(2)式の分子に存在する [RGS] に対して効果を及ぼすことになる。

液滴内での [RGS] の平均濃度は、 $\bar{n}(1-f_A)/(N_A v_p)$ にて表される。ここで、 \bar{n} は RAFT 剤が存在しない古典的ラジカル重合時の液滴あたりの平均ラジカル数、 v_p は液滴体積 ($v_p = \pi d_p^3/6$)、 f_A はラジカルの活性時間割合であり、次式にて表される。

$$f_A = \frac{\bar{t}_{R^*}}{\bar{t}_{R^*} + \bar{t}_{\text{PXP}}} = \frac{K}{K + [\text{XP}]} \quad (4)$$

(4)式の、 \bar{t}_{R^*} 及び \bar{t}_{PXP} は、それぞれ活性ラジカル R^{*}、中間体 PXP という状態にある平均時間を表す。

液滴内での [RGS] の平均濃度と、対応するバルク重合時の RGS(=PXP)濃度を等値することにより、下記の液滴径以下の状態で、バルク重合時よりも重合速度が増大することがわかる。

$$d_{\text{RGS}}^{(1)} = \left(\frac{6\bar{n}(1-f_A)}{pN_A[\text{RGS}]_{\text{bulk}}} \right)^{1/3} \quad (5)$$

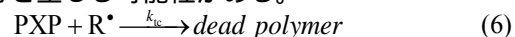
このように、(2)式に基づいて 1 分子濃度効果の影響を考察することにより、SRMP 及び ATRP と RAFT 重合では、液滴径の重合速度への影響が真逆になることが、当然性として理解できる。

(2) RAFT 重合機構の解明

RAFT 重合では、RAFT 剤濃度の上昇に伴い、重合速度が低下することが広く知られており、このような抑制効果を説明するモデルとして 2 つのタイプのモデルが提案されている。

* IT(Intermediate Termination)モデル

RAFT 重合では、中間体 PXP は活性の低いラジカルであり、生長反応は起こさないものの、下記のように成長ラジカルとの停止反応を生じる可能性がある。



このモデルでは、通常の活性ラジカル同士の停止反応に、上記の停止反応が加わることに、ラジカル濃度が RAFT 剤濃度の上昇とともに低下し、重合速度が低下する。この場合、PXP 濃度(=[RGS])は、ラジカル濃度と同程度のきわめて低い濃度を示すことになる。

* SF(Slow Fragmentation)モデル

このモデルでは、中間体 (PXP) の開裂が遅く、発生したラジカルが次々と中間体となって蓄積するため重合速度が低下すると考える。通常、中間体が 0.1~1 s 程度安定に存在すると仮定される。したがって、この場合の中間体濃度は IT モデルの場合よりもはるかに大きくなる ([RGS]_{SF} \gg [RGS]_{IT})。

バルク重合よりも重合速度が増大し始める液滴径を決定する(5)式において、 $[RGS]$ は分母にあるため、 $d_{RGS}^{(1)}$ の値は、ITモデルの方がはるかに大きくなる。Fig.2 にジチオ系のRAFT剤を用いたスチレンの重合パラメータを用いて、(5)式を計算した結果の一例を示す。

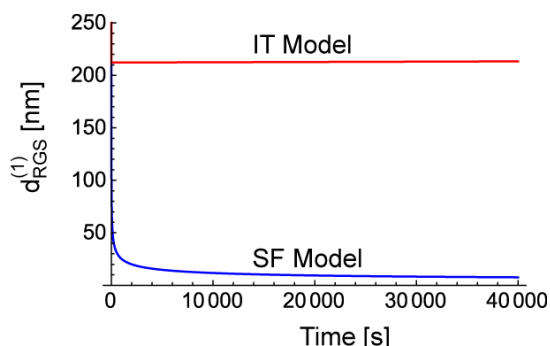


Fig.2 Calculated threshold droplet diameter, below which significant polymerization rate increase occurs.[7]

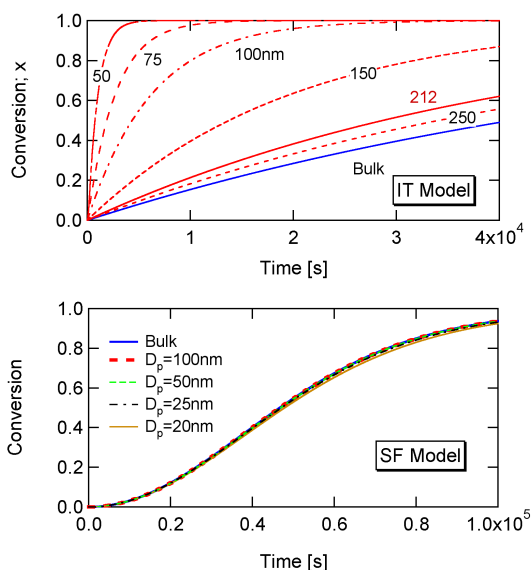


Fig.3 Monte Carlo simulation results showing the droplet-size (d_p) effect on the miniemulsion polymerization rate.[7]

Fig.2 より、ITモデルでは212nm以下の液滴で顕著な重合速度増大が予測されるが、SFモデルでは、20nm程度以下というミニエマルション重合では実施困難な微小サイズ領域にしないと重合加速が生じないことが分かる。(詳細は、公表した論文[7]に譲るが、SFモデルでは、たとえFig.2で示される曲線以下の液滴径にしても、重合速度増大を生じないことを示すことができる。)

Fig.3にFig.2で示した条件でのミニエマルション重合を想定したモンテカルロ・シミュレーション結果を示す。ITモデルでは、(5)式(Fig.2)から予測される通り、212nm以下の液滴径において顕著な重合速度増大が見られるのに対し、SFモデルではミニエマルション重合による重合速度増大は見られない。

SFモデルにおいて、種々のパラメータの組合せにより数値計算を行った結果、RAFT剤濃度増大による抑制効果を生じるパラメータにおいては、ミニエマルション重合による重合速度増大は生じ得ないことが示された。[7]

実験によるモデル識別を行う場合、バルク重合実験から想定されるパラメータを用いて、Fig.2に示すような閾値をあらかじめ算出し、ミニエマルション重合の実験計画を立てることが望ましいが、「ミニエマルション重合において、重合速度増大が生ずればITモデル、生じなければSFモデル」という簡単な方法で両モデルの識別が可能であることが分かる。

(3) RAFT重合機構モデルの実験的検証

ジチオベンゾートをを用いたスチレンのRAFT重合により、RAFT重合モデルの識別について、実験的検証を行った。RAFT剤は、液滴からの脱出を防ぐために、スチレンのバルク重合にてあらかじめ高分子化して、polystyryl dithiobenzoateとしてミニエマルション重合実験を行った。[8]

Fig.4にバルク及びミニエマルション重合結果を示す。図に示すように、液滴径の減少に伴い顕著な重合速度増大が生じている。このことからITモデルが、その重合メカニズムとして妥当であることが分かる。また、図中の曲線は理論計算結果であり、定量的にも実験結果と良好に一致しており、RAFTミニエマルション重合を適切に設計・制御できることがわかる。

ITモデルの妥当性は、ごく最近報告された電子スピン共鳴法による実験結果[9]とも一致しており、ITモデルとSFモデルの妥当性をめぐる論争にも終止符が打たれたと考えている。

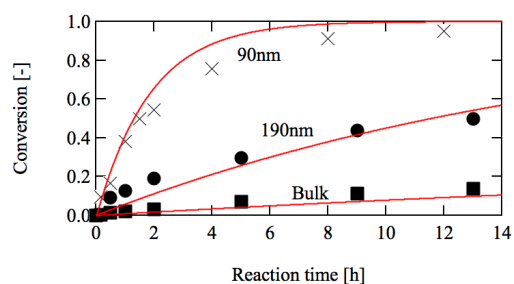


Fig.4 Conversion development during polystyryl dithiobenzoate-mediated RAFT polymerization of styrene. The symbols are the experimental data, and the curves are the theoretical calculation results.

ITモデルに従うRAFT重合では、ミニエマルション重合を用いることにより、生産性の大幅な改善が見込まれる。また、小液滴の方が大液滴よりも重合速度が速いため、ミセル内にRAFT剤が存在するように工夫すること(例えばRAFT剤末端を有する乳化剤を用いる)により、通常の乳化重合を行うことも可

能であることが分かる。

一方、SRMP や ATRP の場合、小液滴の方が重合速度が遅いため、通常の乳化重合を行うことは困難であり、また、ミニエマルジョン重合を用いても生産性の向上は望めない。また、生産性の点からは、(3)式で与えられる液滴径以上の条件でミニエマルジョン重合を行うことが望ましいことが分かる。

<引用文献>

- [1] A.D. Jenkins, R.G. Jones, G. Moad, *Pure Appl. Chem.*, **82**, 483-491 (2010).
- [2] C. Barner-Kowollik, M.L. Coote, T.P. Davis, L. Random, P. Vana, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **41**, 2828 (2003).
- [3] A.R. Wang, S. Zhu, Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, M.S. Monteiro, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **41**, 2833 (2003).
- [4] B. Klumperman, E.T.A. van den Dungen, J.P.A. Heuts, M. Monteiro, *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 1846 (2010).
- [5] H. Tobita, *Macromol. React. Eng.*, **4**, 643 (2010).
- [6] R.G. Gilbert: *Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach*, Academic Press, London 1995.
- [7] H. Tobita, *Macromol. Theory Simul.*, **22**, 399 (2013).
- [8] K. Suzuki, Y. Kanematsu, T. Miura, M. Minami, S. Satoh, H. Tobita, *Macromol. Theory Simul.*, **23**, 136 (2014).
- [9] W. Meiser, M. Buback, O. Rise, C. Ducho, A. Sidoruk, *Macromol. Chem. Phys.*, **214**, 924 (2013).

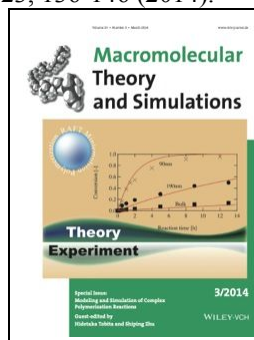
5. 主な発表論文等

(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2件)

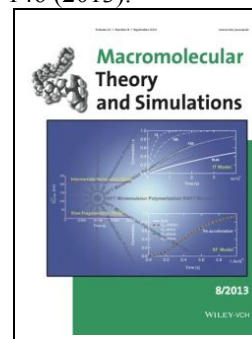
1. K. Suzuki, Y. Kanematsu, T. Miura, M. Minami, S. Satoh, H. Tobita, "Experimental Method to Discriminate RAFT Models between Intermediate Termination and Slow Fragmentation via Comparison of Rates of Miniemulsion and Bulk Polymerization" *Macromol. Theory Simul.*, 査読有, Vol. 23, 136-146 (2014).

(学術雑誌の表紙にて紹介)



2. H. Tobita, "On the Discrimination of RAFT Models Using Miniemulsion Polymerization", *Macromol. Theory Simul.*, 査読有, Vol. 22, 136-146 (2013).

(学術雑誌の表紙にて紹介)



[学会発表](計7件)

1. K. Suzuki, H. Tobita, "Reaction loci size effect on reversible-deactivation radical polymerization rate", Polymer Reaction Engineering IX, 2015年5月10日~15日, Cancun, Mexico
2. 鈴木清, 飛田英孝, "ミニエマルジョン重合を用いた RAFT 重合メカニズムの解明: 1. 実験的検証", 第18回高分子ミクロスフェア討論会, 2014年11月5日~7日, 福井大学
3. 飛田英孝, "ミニエマルジョン重合を用いた RAFT 重合メカニズムの解明: 1. 理論", 第18回高分子ミクロスフェア討論会, 2014年11月5日~7日, 福井大学
4. K. Suzuki, H. Tobita, Y. Kanematsu, T. Miura, "Elucidation of RAFT Polymerization Mechanism via Miniemulsion Polymerization", 第62回高分子討論会, 2013年9月11日~13日, 金沢大学
5. 三浦崇嗣, 兼松佑多, 南雅之, 佐藤秀左卫門, 鈴木清, 飛田英孝, "ミニエマルジョン重合における液滴径の影響", 第61回高分子学会北陸支部研究発表会, 2012年11月17日~18日, 福井大学
6. 飛田英孝, "微小反応場における RAFT 重合の速度論", 第17回高分子ミクロスフェア討論会, 2012年11月7日~9日, 東北大学
7. 鈴木清, 兼松佑多, 三浦崇嗣, 南雅之, 飛田英孝, "ミニエマルジョン RAFT 重合の速度論~ジチオ安息香酸エステルを用いたスチレンの重合に関する実験", 第17回高分子ミクロスフェア討論会, 2012年11月7日~9日, 東北大学

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