

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25288054

研究課題名(和文)水分散系での制御/リビングラジカル重合の開発と機能性高分子微粒子の創製

研究課題名(英文) Development of Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Systems and Synthesis of Functional Polymer Particles

研究代表者

大久保 政芳 (Okubo, Masayoshi)

神戸大学・工学研究科・名誉教授

研究者番号：30031131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：均一系において膨大な研究蓄積のある制御・リビングラジカル重合を工業的に適用可能な環境にやさしい水を媒体とする水分散系に適用し、当初の期待を上回る成果を達成することができた。とくに、低分子乳化剤を用いない無乳化剤乳化重合法の開発、超高分子量( $>10^6$ )単分散ポリスチレンの合成、重合場を粒子表面の片側だけに限定することによるヤヌス型異形粒子の合成、高性能蓄熱カプセル粒子、さらには従来困難とされてきたアクリル酸メチルのような親水性モノマーのマイクロサスペンション系に適用して副生粒子のない、ミクロンサイズの微粒子の合成など、積年の問題を解決できる可能性、新規の機能性高分子微粒子の創製の道を開拓した。

研究成果の概要(英文)：We have tried to apply controlled/living radical polymerization (CLRP), which has been so far mainly developed in homogeneous systems, to aqueous dispersed systems and gotten better harvests than expected. Especially, development of emulsifier-free emulsion polymerization, synthesis of high molecular weight ( $>10^6$ ), monodisperse polystyrene particles, Syntheses of Janus type nonspherical polymer particles by applying CLRP at the limited locus of polymerization at a particle surface, high performance heat storage microcapsule particles, micrometer-size hydrophilic polymer particles without submicrometer-size byproduct particles, and polymer particles having biosensor functionality have been successfully conducted. These results will contribute to overcoming the long-standing problem and creation of novel functional polymer particles.

研究分野：高分子コロイド科学

キーワード：制御・リビングラジカル重合 乳化重合 マイクロサスペンション重合 蓄熱材 カプセル 微粒子  
異形 バイオセンサー

## 1. 研究開始当初の背景

本研究で研究対象とした制御・リビングラジカル重合(CLRP)は、1982年に大阪市立大学の天津隆之教授らにより発見され(T. Otsu et al., *Makromol. Chem., Rapid Comm.* **1982**, 3, 127), 高分子の一次構造(分子量, 分子量分布, 末端基構造制御)やブロック, グラフトポリマーの合成といった精密設計への道が切り開かれた。その後、しばらくの時を経て1995年に京都大学の澤本光男教授並びにカーネギーメロン大学のMatyjaszewski教授らグループから同時期に優れた報告が出された。それを契機に世界の高分子合成研究グループの多くがその発展に関わり、今日まで膨大な報告がなされてきた。その中では、京都大学福田猛教授らのグループの機構解明に関する研究など日本人研究者の貢献は高く評価されている。従来、その大半は塊状や有機溶剤を用いる溶液の均一系で行われてきたが、研究蓄積が進み、工業レベルでの活用が強く意識されるようになり、通常のラジカル重合の応用的発展の歴史と同様に、約15年前より水分散系での研究が活発化してきた(M. Okubo et al., *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3747-3794)。本研究は、このように長年の基礎研究の成果を下に実用段階に入ってきた感がある状況の中で、本邦が実用化の段階においても先導的役割を担うことを意図し、計画した。4年を経過し、本研究代表者の予想の如く、世界の研究グループも本研究で対象とした環境適合型媒体である水並びに超臨界炭酸ガス系におけるCLRPsの研究に力を集中させてきており、その意味でも本研究所の遂行時期は適切であったといえる。また、研究代表者が長年複雑系であるために敬遠されがちな水分散系のラジカル重合に取り組んできた立場から本研究を対象にしたことも期待した研究成果が得られており、適当であったと判断される。

## 2. 研究の目的

本研究は、世界の高分子の約50%を生産するラジカル重合法を革新的に発展させる可能性を有する、本邦発の制御/リビングラジカル重合法(CLRP)を工業レベルで展開するため、早期に水分散系でのCLRPsを確立すること、及びそれを用いて通常のラジカル重合では困難とされる独創的で魅力ある機能性高分子微粒子の創製法を提起することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本邦で開発された有機テルル化合物(TERP)、ヨウ素移動重合(ITP)、可逆移動触媒重合系(RTCP)のCLRPs法を中心に、水媒体のMicroemulsion重合、Miniemulsion重合、Emulsion重合、及びDispersion重合系に適用するための基礎的知見の集積を一層進めた。また、研究分担者の竹内俊文教授により、メタクリル酸(MAA)を鋳型分子の固定化のための機能性モノマーとしてSとDVBのMicrosuspension RTCPを行い、高効率分子インプリンティング能を有するミクロンサイズの(中空)高分子微粒子の合成が試みられた。

## 4. 研究成果

主な研究成果は次の通りである。

1) 京大化研の山子茂教授らが提案した Organotellurium-mediated radical polymerization (TERP) の乳化重合系への適応をメタクリル酸ジメチルアミノエチル(DM)ユニットを20-40個連結し、末端にbutyl telluride基を有するポリカチオン系試薬を用いて検討し、陽電荷を有する非常に安定な高分子エマルションの合成に成功した。DMユニット数は重合速度、生成粒子径に大きな

影響を与え、その数が 10 の場合、重合は数時間で完結し、40 nm 以下のナノ粒子が作製することを明らかにし、論文発表した。

さらに、水溶性の 30 ユニットのメタクリル酸オリゴマーテルル化合物を用いる emulsion TERP により、分子量が 120 万に達する超高分子量で分子量のそろったポリスチレンの合成に世界で初めて成功し、論文発表した。

京大化研の後藤淳准教授（現在は、Nanyang Technological University）らが開発した Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP) をスチレンの乳化重合系 (emulsion RTCP) に初めて適応し、その有効性を認め、論文発表した。

2) 研究代表者らは、それぞれの相が半球状に相分離した、真球状のヤヌス構造を有するポリメタクリル酸メチル (PMMA) / ポリスチレン (PS) 複合粒子をアセトン/水混合溶液 (9/1, 8/2, w/w) に接触させたときに両ポリマー相界面で粒子が分割されて半球状の粒子が生成される現象を見出していたが、その分割速度に及ぼす分子量の影響を明らかにし、その分割機構ならびに工業レベルの異形粒子の創製法の確立にむけて重要な知見を得、論文発表した。これらの知見は、水分散系での CLRP を活用しての分割型高分子微粒子の作製の可能性を示唆しており、大変興味深い。

3) 市販の蓄熱剤である Rubitherm 27 (RT27) の 1  $\mu$ m 前後のカプセル粒子を本研究者らが提起した SaPSeP 法を用いるマイクロサスペンション重合にて作製し、粒子中の RT27 の融解並びに結晶化熱 (J/g-RT27) がカプセル壁ポリマー素材により大きく異なることを明らかにした。このことは、世界の常識とされてきた概念に異を唱える実験結果であ

り、今後の蓄熱カプセル粒子の創製技術の発展に大きな一石を投じるものとしてその内容を中心にスペイン、タイでの国際会議において招待講演を行うとともに "Do encapsulated heat storage materials really retain their original thermal properties?" のタイトルで論文発表した。

さらに、その知見を基にカプセル壁ポリマー素材の検討を進め、比較的極性の高い PMMA でカプセルした場合にはその蓄熱性が低下しないことを明らかにした。しかし、そのカプセル粒子の作製に当たり、用いられる従来型の Microsuspension 重合では、用いた MMA モノマーの半量が、カプセル化に働かず、フリの微小な PMMA 粒子として副生した。これは、極性モノマーの Microsuspension 重合において長年懸案とされてきた事柄である。そこで、Microsuspension 重合系に  $\text{CHI}_3$  を連鎖移動剤として用いる ITP (*ms* ITP) を適応したところ、副生微粒子は全く生成しなくなった。さらに、そのことが MMA モノマー敵内でのオリゴマーラジカルの脱出抑制 (RED 効果と命名) に基づくことを、期間延長の間に明らかにし、2018 年 3 月の福井での第 4 回乳化重合と機能性高分子微粒子に関するアジア討論会において発表するとともに、その内容は Macromolecular Theory and Simulations 誌に受理され、現在印刷中である。RED 効果の有効性は蓄熱剤がモノマー滴内に溶解していない場合についても確認しており、論文発表した。

4) ノニオン性界面活性剤を用いる通常の乳化重合系において作製されたサブミクロン径の疎水性ポリスチレン粒子内部に媒体から水が浸透し、結果として(多)中空高分子微粒子が合成するという学術的のみならず、応用的にも非常に興味のある現象を明らかにした。さらに、その主原因が通常の乳化重合で常用されている過硫酸カリウムの開始剤

切片である硫酸基がポリマー末端基として粒子内に埋没することにあることを明らかにし、それぞれを論文発表した。このことは、結果として1970年代から、多くの学術論文において全てのポリスチレン末端基の硫酸基が粒子表面に存在し、粒子のコロイド安定性に寄与するとの長年の定説に疑問を投げかけるものであり、これまでの議論の見直しを行うきっかけを与えるとともに、今後の基礎研究にも大きな貢献をするものと期待される。延長年度の昨年10月タイでの国際会議、本年3月福井でのアジア討論会において招待講演の機会が与えられた。

5) 超臨界二酸化炭素 (scCO<sub>2</sub>) を媒体とする MMA の Dispersion RTCP を 1-phenylethyl iodine (PE-I) を連鎖移動剤、GeI<sub>4</sub> を触媒として行った。通常、MMA に有効に働かないとされる PE-I が scCO<sub>2</sub> 媒体中では有効に働くこと、さらには均一系では困難とされる PS-*b*-PMMA の合成が PS-I を用いる MMA の seeded dispersion RTCP では、可能であることを明らかにし、論文発表した。

#### 分担研究者による研究成果

1) 分担研究者により、センサー機能材料として期待されている金ナノ粒子表面に、表面開始制御 CLRP を駆使してポリ(ジエチルアミノエチルメタクリレート)グラフト層を形成させ、二酸化炭素や窒素をバブルすることにより、系のコロイド安定性を可逆的に制御できることを明らかにし、論文発表した。

2) 重合性基を結合させた両性ポリグリセロールデンドロン(PGP)を合成し、乳化重合用の重合性乳化剤として活用して高分子微粒子を作製した。この粒子はメタロポリフィンに由来する蛍光を示すとともに、PGP がシェル層を形成して良好なコロイド安定性を与えた。さらに、モデル薬剤としての

ローダミン B をそのシェル層に担持させることができ、多機能性高分子微粒子として活用できることを示し、成果を上げた。

#### 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 19 件)

C. Huang, H. Kobayashi, M. Moritaka, M. Okubo, Hollow Particles are Produced by the Burying of Sulfate End-Groups Inside Particles Prepared by Emulsion Polymerization of Styrene with Potassium Persulfate as Initiator in the Absence/Presence of Nonionic Emulsifier, *Polymer Chemistry*, 8, 6972-6980 (2017); DOI 10.1039/c7py01608e

M. Okubo, H. Kobayashi, C. Huang, E. Miyanaga, T. Suzuki, Water absorption behavior of polystyrene particles prepared by emulsion polymerization with nonionic emulsifiers and innovative easy synthesis of hollow particles, *Langmuir*, 33, 3468-3475 (2017); DOI 10.1021/acs.langmuir.7b00232

Z. Yang, Z. Wang, Z. Mao, W. Li, Y. Zhou, X. Liu and M. Okubo, Innovative one-step synthesis of hollow polymer particles by microsuspension polymerization of styrene and methyl acrylate with Mg(OH)<sub>2</sub> as dispersant, *Colloid Polym. Sci.*, 295, 565-572 (2017); DOI: 10.1007/s00396-017-4045-5

S. Sue-eng, T. Boonchuwong, P. Chaiyasat, M. Okubo, A. Chaiyasat, Preparation of stable poly(methacrylic acid)-*b*-polystyrene emulsion by emulsifier-free emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP) with self-assembly nucleation, *Polymer*, 110, 124-130

(2017) DOI:dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.067

Y. Kitayama, N. Yamashita, M. Okubo, Particle Nucleation in the Initial Stage of Emulsifier-Free, Emulsion Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (Emulsion TERP) of Styrene: Kinetic Approach, *Macromolecular Theory and Simulations*, **26**, 1-10 (2017); DOI 10.1002/mats.201600046

T. Suzuki, T. Mizowaki, M. Okubo, Versatile synthesis of high performance, crosslinked polymer microcapsules with encapsulated n-hexadecane as heat storage materials by utilizing microsuspension controlled/living radical polymerization (ms CLRP) of ethylene glycol dimethacrylate with the SaPSeP method, *Polymer*, **106**, 182-188 (2016) DOI: dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.109

P. Chaiyasat, S. Namwong, M. Okubo, A. Chaiyasat, Synthesis of micrometer-sized poly(methyl methacrylate) particles by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP), *RSC Advances*, **6**, 95062-95066 (2016) DOI: 10.1039/c6ra19288b

P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat, Innovative synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP), *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **157**, 996-1003 (2016) DOI: dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.028

Y. Kitayama, M. Okubo, Synthetic Route to Ultra-High Molecular Weight Polystyrene ( $>10^6$ ) with Narrow Molecular Weight Distribution by Emulsifier-Free, Emulsion

Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (Emulsion TERP), *Polymer Chemistry*, **7**, 2573-2580 (2016) DOI: 10.1039/C6PY00285D

M. Moriishi, Y. Kitayama, T. Ooya, T. Takeuchi, Amphiphilic polymerizable porphyrins conjugated to a polyglycerol dendron moiety as functional surfactants for multifunctional polymer particles *Langmuir*, **47**, 12903-12910 (2015) DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b02865

S. Namwong, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moomungmee, P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, Latent Heat Enhancement of Paraffin Wax in Poly(divinyl benzene-co-methyl methacrylate) Microcapsule, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **54**, 779-785 (2015)

N. Yamashita, M. Okubo, Preparation of hemispherical particles by cleavage of micrometer-sized, spherical polystyrene/poly(methyl methacrylate) composite particles with Janus structures: effect of polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate), *Polymer Journal*, **47** (3), 255-258 (2015) DOI: 10.1007/s00396-013-3120-9

T. Kuroda, T. Taniyama, Y. Kitayama, M. Okubo, Dispersion Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (Dispersion RTCP) of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide: Pushing the Limit of Selectivity of Chain Transfer Agent *Macromolecules*, **48**, 2473-2479 (2015) DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00104

P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat, Do encapsulated heat storage materials really keep original thermal properties? *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 1053-1059 (2015) DOI: 10.1039/c4cp03458a

Y. Kitayama, T. Takeuchi, Synthesis of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-triggered Reversible Stability Controllable Poly(2-diethylaminoethyl methacrylate)-graft-AuNPs by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization *Langmuir*, 30 (42), 12684-12689 (2014), DOI: 10.1021/la502801t

Y. Kitayama, M. Okubo, Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization (Emulsion TERP) of Styrene: Poly(dimethyl aminoethyl Methacrylate) Macro-TERP agent, *Polymer Chemistry*, 5 (8), 2784-2792 (2014) DOI: 10.1039/c3py01539d

N. Yamashita, T. Yamagami, M. Okubo, Preparation of hemispherical particles by cleavage of micrometer-sized, spherical poly(methyl methacrylate)/ polystyrene composite particle with Janus structure: effect of molecular weight, *Colloid Polym. Sci.*, 292 (3), 733-738 (2014) DOI: 10.1007/s00396-013-3120-9

T. Yamagami, Y. Kitayama, M. Okubo, Synthesis of Stimuli-Responsive "Mushroom-like" Janus Polymer Particles as Particulate Surfactant by Site-Selective Surface-Initiated AGET ATRP in Aqueous Dispersed System, *Langmuir*, 30 (26), 7823-7832 (2014) DOI: 10.1021/la501266t

N. Yamashita, T. Yamagami, M. Okubo, Preparation of hemispherical particles by cleavage of micrometer-sized, spherical poly(methyl methacrylate)/ polystyrene composite particle with Janus structure: effect of molecular weight, *Colloid Polym. Sci.*, 292 (3) 733-738 (2014)

〔学会発表〕(計 17 件)

大久保政芳ら マイクロサスペンションヨウ素移動重合(*ms* ITP)による $\mu$ サイズのポリメタクリル酸メチル粒子の高収率合成、第19回高分子ミクロスフェア討論会、2016

大久保政芳ら マイクロサスペンションヨウ素移動重合(*ms* ITP)におけるモノマ一滴からのラジカル脱出の抑制(RED効果): Kinetic Approach、第19回高分子ミクロスフェア討論会、2016

大久保政芳ら スチレンのTERP 乳化重合における初期粒子形成: Kinetic Approach、第19回高分子ミクロスフェア討論会、2016

(他14章件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大久保 政芳 (OKUBO, Masayoshi)  
神戸大学・名誉教授  
研究者番号: 30031131

### (2) 研究分担者

竹内 俊文 (TAKEUCHI, Toshifumi)  
神戸大学・大学工学研究科・教授  
研究者番号: 70179612

### (3) 連携研究者

南 秀人 (MINAMI, Hideto)  
神戸大学・大学工学研究科・准教授  
研究者番号: 20283872

鈴木 登代子 (SUZUKI, Toyoko)  
神戸大学・大学工学研究科・助教  
研究者番号: 40314504

### (4) 研究協力者

CHAIYASAT, Amorn  
CHAIYASAT, Preeyaporn  
Rajamangala University of Technology  
Thanyaburi, Faculty of Science and  
Technology