

特集 水と高分子

制御／リビングラジカル重合の水媒体不均一系への適用

Controlled / Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Systems

南 秀人・パル B. セタルンド・大久保 政芳*

School of Engineering, Kobe University

Hideto MINAMI, Per B. ZETTERLUND and Masayoshi OKUBO*

E-mail: okubo@kobe-u.ac.jp*

制御／リビングラジカル重合はラジカル重合の特徴を保持しつつ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。その多くが塊状重合や有機溶剤を用いた溶液重合のような均一系で行われてきたが、最近実用化に向けて、環境適応型媒体である水を用いた不均一系での研究が活発化している。その動向を紹介する。

Abstract: Controlled/living radical polymerization (CLRP) combines the attractive features of conventional radical polymerization with the added advantage of enabling synthesis of well-defined polymer, and has as such received great attention over the past two decades. To date, the vast majority of research in this field deals with homogeneous systems (bulk/solution). However, in more recent years, great efforts are being directed towards implementation of CLRP in various aqueous heterogeneous systems, motivated by applications, industrial requirements for commercialization, as well as environmental concerns. This review provides an introduction to this research trend.

Keywords: Controlled / Living Radical Polymerization / Aqueous Dispersed Systems

1. はじめに

高分子の精密設計は機能性高分子材料の創製に必要不可欠である。そのような高分子の合成法として、近年盛んに研究が行われ、めざましい発展を遂げている制御／リビングラジカル重合 (CLRP) がある。CLRPとは従来のラジカル重合の簡便性・汎用性を保ちつつ、目的に応じたデザインが可能であり、様々な手法が開発されている。その代表的なものに、ニトロキシル法 (NMP)¹⁾、原子移動ラジカル重合 (ATRP)^{2),3)}、可逆的付加開裂型連鎖移動 (RAFT)⁴⁾ 重合などが挙げられる。その発展には福田らの重合機構に関する研究⁵⁾、澤本らの遷移金属を用いる合成研究²⁾等、日本の研究者が多大の貢献をしている。

ところで、近年環境問題への配慮から水・超臨界二酸化炭素・イオン液体などの環境適応型媒体が、これまでの有機溶剤の代替媒体として用いられており、CLRPにおいても10年程前より、環境適応型媒体中での高分子の精密設計に関する研究がスタートし、現在に至るまで報告が急増している。中でも最も多いの

が水媒体不均一系での重合法であり、毎年のように、総説が出されてきた (表1)。

2. 水媒体不均一系 CLRP の展開

2.1 ミニエマルション・懸濁重合系への適用

ミニエマルション重合・懸濁重合は粒子間の反応物質の移動を考慮する必要が無く、モノマー滴を小さな“マイクロリアクター”として簡単に扱えることから、NMPやRAFT重合では多くの報告がなされている。

一方、ATRPは重合の制御に必要な一価銅錯体が非常に酸化されやすく、ミニエマルション・懸濁系では、超音波などによるモノマー滴の作製中に酸化されてしまう問題があった。その対策としてreverse ATRP⁶⁾が提案された。このreverse ATRPでは、AIBNなどの通常のラジカル重合で用いる開始剤と二価銅錯体を用いて、乳化後の重合開始時に一価銅を生成させることにより解決した。その後、開始剤としてハロゲン化アルキルと二価銅錯体の還元のために少量のAIBNを併用したSR&NI ATRP⁶⁾が開発された。さらにAIBNなどに起因する単独重合の併発を抑えるた



南 秀人 Hideto MINAMI

神戸大学大学院工学研究科 [657-8501] 神戸市灘区六甲台町1-1
准教授、博士 (工学)。専門は環境適応型媒体中での機能性微粒子合成、高分子化学、コロイド化学。(写真左)

パル B. セタルンド Per B. ZETTERLUND

同上・准教授、Ph.D. 専門はラジカル重合、及び制御／リビングラジカル重合・不均一系重合速度論。(写真中)

大久保 政芳 Masayoshi OKUBO

同上 教授、工学博士。専門は高分子コロイド化学。(写真右)

表1 水媒体不均一系でのCLRPに関する最近の総説

2001	Qiu, Charleux and Matyjaszewski	NMP, ATRP, RAFT, ITP	<i>Prog. Polym. Sci.</i> 2001 , 26, 2083.
2002	Asua Cunningham	NMP, ATRP, RAFT NMP, ATRP, RAFT, ITP	<i>Prog. Polym. Sci.</i> 2002 , 27, 1283. <i>Prog. Polym. Sci.</i> 2002 , 27, 1039.
2003	Cunningham	NMP	<i>C. R. Chimie</i> 2003 , 6, 1351.
2005	Schork and coworkers Monteiro and Charleux	NMP, ATRP, RAFT NMP, ATRP, RAFT	<i>Adv. Polym. Sci.</i> 2005 , 175, 129. <i>Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization</i> ; van Herk, A. M., Ed.; Blackwell Publishing Ltd.: Oxford, 2005 ; p. 111.
2006	Save, Guillauneuf, and Gilbert McLeary and Klumperman	NMP, ATRP, RAFT RAFT	<i>Aust. J. Chem.</i> 2006 , 59, 693. <i>Soft Matter</i> 2006 , 2, 45.
2008	Cunningham Zetterlund, Kagawa and Okubo	NMP, ATRP, RAFT, ITP NMP, ATRP, RAFT, ITP, TERP, CMRP	<i>Prog. Polym. Sci.</i> 2008 , 33, 365. <i>Chem. Rev.</i> 2008 , 108, 3747

ITP: ヨウ素移動重合; CMRP: コバルト 錯体を用いる制御/リビングラジカル重合

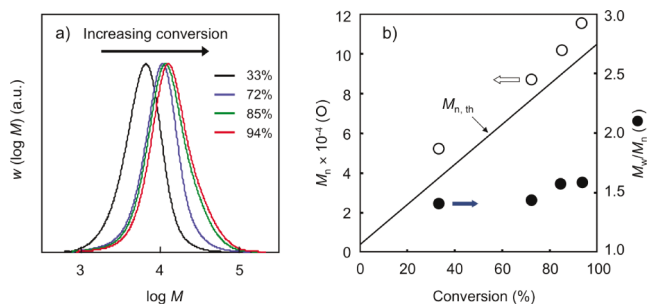


図1 ミニエマルジョンTERPにより得られたポリメタクリル酸メチルの重合率に伴う分子量曲線 (a) と数平均分子量および分子量分布 (b)

め、還元剤であるアスコルビン酸、有機スズ化合物で一価銅を発生させる AGET ATRP⁶⁾ が開発されている。また、重合速度の改善、操作の簡便性を目的とした ARGET⁶⁾、ICAR⁶⁾ など、工業化を意識した手法も立て続けに開発された。

国内では澤本らがルテニウム錯体⁷⁾ やハーフメタロセン型鉄触媒⁸⁾ 等の遷移金属を用いた CLRP により、水媒体の懸濁系において分子量・分子量分布の制御されたポリマーの合成に成功しており、有機溶媒系に比較して重合速度が速く、分子量分布も狭いポリマーが得られることを報告している。さらに、感温性を有する親水性のリガンドを用いることにより、生成系より金属触媒を簡便に取り除ける触媒系を開発した⁹⁾。

また、山子らが開発した有機テルル化合物¹⁰⁾ を用いた新規の CLRP (TERP) を著者らはメタクリル酸メチル (MMA) のミニエマルジョン重合に適用した。図1に示すように水媒体不均一系においてもリビング性を示し、重合率100%近くにおいても比較的分子量分布の狭い高分子が得られることを確認している¹¹⁾。

2.2 Self-assembly technique を利用した乳化重合

乳化重合は、水媒体不均一重合として工業的に最もよく用いられている方法であり、モノマー滴から重合場であるミセル (途中からポリマー粒子) にモノマー

が移行することにより重合が進行する。CLRPの場合、モノマーだけでなく制御剤も移動する必要があり、その制御が困難であることから、CLRPの乳化重合への適用はこれまで困難とされてきた。しかし、最近、その問題解決の糸口が示された。Gilbertら¹²⁾ は親水性モノマー、アクリル酸が約5個付加したRAFT試薬を予め作製し、その水溶液中に微量溶解する疎水性のアクリル酸ブチル (BA) を重合させた。生成する両親媒性オリゴマーが自己会合 (self-assembly) してミセルを形成し、その中にモノマーが取り込まれて重合進行することで乳化重合への適用を可能とした。その結果、すべての制御剤がミセル内に存在することになり、分子量・分子量分布の制御の点でも高レベルのものが得られている。ただ、RAFT重合では低分子開始剤が必要なため副反応の重合が併発し、モノマーを枯渇状態で添加する必要があった。

一方、Charleuxら¹³⁾ により報告されたNMPにおけるself-assembly乳化重合においては、上記のRAFT系同様、重合初期は水相中で重合して、生成した両親媒性オリゴマーがミセルを形成する。その後、このミセル内で重合が進行して粒子が形成されるが、NMPのメカニズム上、ラジカル源は低分子開始剤ではなく、ドーマント種である高分子開始剤であるため、ミセル以外での核形成を考慮する必要が無く、モノマーを一括添加で重合系に仕込むことが可能であった。

3. 不均一系における特異性

粒子径が小さくなると compartmentalization¹⁴⁾ と呼ばれる効果が現れる。これには2つの効果がある。1つは segregation effect¹⁵⁾ と呼ばれてよく知られており、異なる粒子内に存在する物質は反応しないことに基づく。この segregation effect により、ラジカル同士の停止反応が抑制され、重合速度が増加する。もう1つの効果は著者らが最近 “confined space effect”^{16),17)} と呼称して提起したもので、ラジカル同士の粒子内停

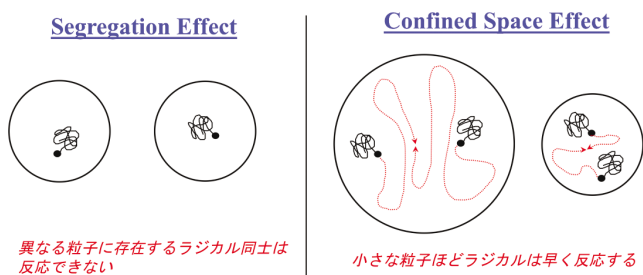
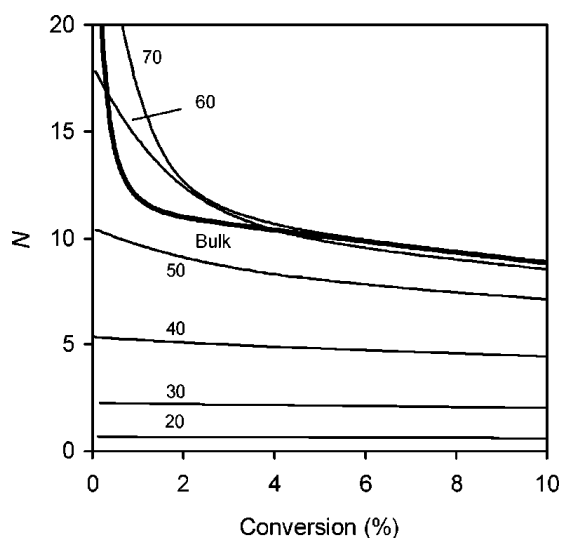


図2 コンパートメンタリゼーション効果

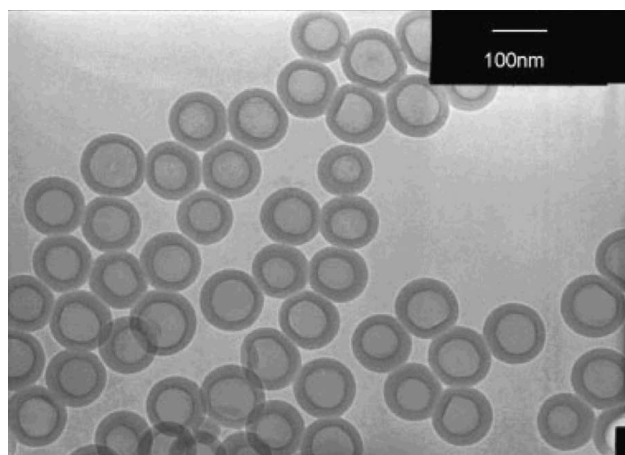
図3 シミュレーションにより得られたTEMPOを用いたスチレンのCLRPにおける1回の活性化-不活性化サイクルあたりの生長モノマー数 (N) の相関 (図中の数字は粒子径 (nm))

止反応速度が粒子径の減少に伴い、増加することに基づく。

Butté¹⁵⁾ や Charleux¹⁸⁾ らは NMP を乳化重合系に適用した理論的な取扱いを、乳化重合の基本概念として取り扱われている Smith-Ewart 理論を基礎に展開し、segregation effect が重合速度、リビング性、分子量分布に与える影響をシミュレーションにより考察した。著者らは、さらに上記の confined space effect を加味してより詳細な考察を行っている。

その結果、スチレン (S) の NMP の場合において粒子径が 70 nm 以上では均一系 (bulk) での挙動とほぼ一致しており、pseudo-bulk system としての扱いとなる。しかしながら、粒子径の減少に伴って1回の活性化-不活性化サイクルあたりに付加するモノマー数 (N) が減少し、confined space effect により deactivator の休止反応が優先される (図3)。その結果、ポリマーの Livingness が高くなり、分子量分布の狭いポリスチレン (PS) の生成が期待される。

以上の結果はシミュレーションにより得られたものであるが、実際の実験系においてもナノサイズの高分子微粒子合成可能なマイクロエマルジョン重合に適用し、実験的検証を得ている¹⁹⁾。

図4 PAA-*b*-PSオリゴマーRAFT剤を界面活性剤として用いてミニエマルジョンRAFT重合により得られた中空粒子の透過型電子顕微鏡写真 (密実粒子は遠心分離により除去) (Liら, 2007)

4. 水媒体不均一系CLRPを用いた特徴あるモルフォロジを有する高分子微粒子の合成

4.1 中空粒子

Klumpermanら²⁰⁾ は開始剤に過硫酸カリウム(KPS)、内包物質にイソオクタンを用いたSのRAFTミニエマルジョン重合で中空粒子の合成に成功した。この手法ではポリマー末端基である硫酸基が粒子/水界面に固定化されて重合が進行するため、シェルが形成される。この系でAIBNを用いた場合は、中空粒子は形成されない。また、Liら²¹⁾ は同様の手法でより強くモノマー滴/水界面にポリマーを固定化させるため、予めRAFT重合で作製したアクリル酸(PAA)-*b*-PSオリゴマーをRAFT剤かつ安定剤としてSのRAFTミニエマルジョン重合で中空粒子の合成に成功している (図4)。

ところで、著者らはジビニルベンゼン (DVB) のトルエン滴内でのマイクロサスペンション重合により、ミクロンサイズの中空粒子を得た²²⁾。同様にStöverら²³⁾ は、より極性の高いdiphenyl etherを内包物質とした中空粒子を懸濁重合系にATRPを用いることでゲル化速度を遅延させ、生成するポリマーの界面への拡散に十分な時間をとることで、シェルの形成を促し、中空粒子の合成に成功している。

4.2 多層粒子

著者らは、先にポリメタクリル酸メチル (PMMA) シード粒子存在下でSのシード分散重合により作製したコアシェル粒子に、トルエンを吸収させた後に徐放させたところ、粒子の内部構造がコアシェル構造から玉ねぎ状の多層構造に変化することを明らかにした。この形成にはシード分散重合中に副生したPMMA-*b*/*g*-PSが重要な役割をはたした²⁴⁾。また、PMMA-*b*-PSのトルエン溶液を水中に滴として分散させた後にトルエンを徐々に蒸発させることによって多層粒子が作製され、生成機構、乳化剤・溶剤の種類の影響など、詳細な検討を行ってきた²⁵⁾。さらに、

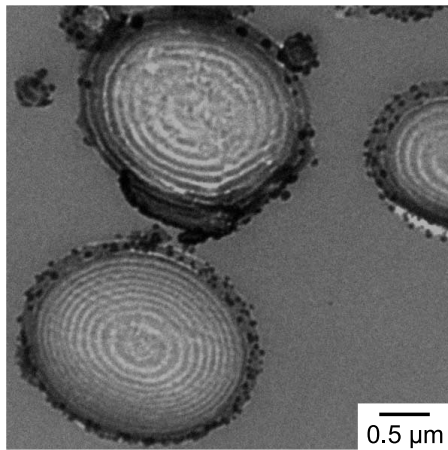


図5 水媒体での二段階 ATRP 法により作製した“玉ねぎ状”多層粒子の超薄切片の電子顕微鏡写真 (RuO₄ 染色)

その結果を受け、メタクリル酸イソブチル (iBMA) のミニエマルジョン ATRP により、マクロ開始剤粒子を合成し、次に S のシード ATRP を行うことにより完全水媒体系において後処理なしで多層構造を有する poly(iBMA)-*b*-PS 粒子の直接合成に成功した²⁶⁾(図5)。

また、その後の検討でこのような多層構造の生成には、作製されるブロックポリマーの分率、重合温度が非常に重要な因子であることも明らかにしている。Charleux らも SG1 を用いた水媒体不均一系 NMP で作製した PBA-*b*-PS 粒子が多層構造を有することを認めている²⁷⁾。

4.3 橋架け粒子

福田らは S と少量のジビニルモノマーの塊状重合による架橋ポリマー合成に NMP を適用し、新規な架橋ポリマー合成法を確立した²⁸⁾。従来のラジカル重合系では分子内架橋により重合初期からマイクロゲルが生成して最終的に不均一な網目構造が形成されるのに対し、NMP 系では均一な網目構造が形成されることになり、その均一性が力学物性に好影響を及ぼす可能性を示唆した。

著者らは、S と DVB のミニエマルジョン NMP を行い²⁹⁾、水媒体不均一系の場合、ペンダントビニル基(未反応ビニル基)の消費が均一系と比較し、非常に遅く、また、粒子径の減少(全界面積の増大)及びヘキサデカンなどの非溶媒の添加量の増加に伴って、その消費速度が増大することを明らかにした。これらの現象は粒子/水界面におけるペンダントビニル基の局所的な濃度が上昇する interface effect が働くためだと考えている。

さらに、著者らは、マイクロサスペンション重合で作製した約 10 μm の架橋高分子微粒子を対象に、その圧裂強度の評価を行った³⁰⁾。従来系で作製されたものは重合の進行に伴う圧裂強度の変化はほとんど見

られないのに対し、NMP では重合率の増加に伴って上昇する傾向が見られた。これは、重合初期から高分子量のマイクロゲル形成される従来系に対し、NMP では重合の進行に伴い架橋ネットワークが徐々に形成されるためと考えられる。また NMP で作製された粒子は架橋点が少ないにも関わらず、従来系における圧裂強度と同程度の値が示されるなど微粒子設計の点から非常に興味深い結果が得られた。

その他にも、Matyjaszewski らの ATRP を用いた逆相ミニエマルジョン重合により架橋性ハイドロゲルの合成³¹⁾、Charleux らの NMP を用いた二段階乳化重合による感温性ハイドロゲルの合成³²⁾等が報告されている。

5. おわりに

本誌においても最近、毎年のように CLRP に関する話題が取り上げられている。今回は「水と高分子」特集号ということもあり、環境に適応した水を媒体とする話題に限定して最近の動向について著者らの取り組みを含めて紹介した。本稿が基礎だけでなく、応用に関心を持つ方の刺激になれば誠に幸いである。

文 献

- 1) M. K. Georges, *et al.*: *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993)
- 2) M. Kamigaito, *et al.*: *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
- 3) K. Matyjaszewski, *et al.*: *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001)
- 4) G. Moad, *et al.*: *Aust. J. Chem.*, **59**, 669 (2006)
- 5) A. Goto, *et al.*: *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329 (2004)
- 6) W. A. Braunecker, *et al.*: *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007)
- 7) T. Nishikawa, *et al.*: *Macromolecules*, **32**, 2204 (1999)
- 8) Y. Fuji, *et al.*: *Macromolecules*, **35**, 2949 (2002)
- 9) M. Kamigaito, *et al.*: *The Chemical Record*, **4**, 159 (2004)
- 10) S. Yamago, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2874 (2002)
- 11) Y. Sugihara, *et al.*: *Macromolecules*, **40**, 9208 (2007)
- 12) C. J. Ferguson, *et al.*: *Macromolecules*, **38**, 2191 (2005)
- 13) G. Delaittre, *et al.*: *Soft Matter*, **2**, 223 (2006)
- 14) R. G. Gilbert: "Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach"; Academic Press: London, 1995.
- 15) A. Butté, *et al.*: *DECHEMA Monographs*, **134**, 497 (1998)
- 16) Y. Kagawa, *et al.*: *Macromol. Theory Simul.*, **15**, 608 (2006)
- 17) P. B. Zetterlund, *et al.*: *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 221 (2007)
- 18) B. Charleux: *Macromolecules*, **33**, 5358 (2000)
- 19) J. Wakamatsu, *et al.*: *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2346 (2007)
- 20) A. J. P. van Zy, *et al.*: *Polymer*, **46**, 3607 (2005)
- 21) F. Lu, *et al.*: *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 868 (2007)
- 22) H. Minami, *et al.*: *Langmuir*, **24**, 9254 (2008)
- 23) M. M. Ali, *et al.*: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 156 (2006)
- 24) M. Okubo, *et al.*: *Colloid Polym. Sci.*, **282**, 1192 (2004)
- 25) M. Okubo, *et al.*: *Polymer*, **46**, 1151 (2005)
- 26) Y. Kagawa, *et al.*: *Polymer*, **46**, 1045 (2005)
- 27) J. Nicolas, *et al.*: *Polymer*, **48**, 7029 (2007)
- 28) N. Ide, *et al.*: *Macromolecules*, **32**, 95 (1999)
- 29) Y. Saka, *et al.*: *Polymer*, **48**, 1229 (2007)
- 30) T. Tanaka, *et al.*: *Polymer*, **48**, 3836 (2007)
- 31) J. K. Oh, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5939 (2007)
- 32) G. Delaittre, *et al.*: *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1528 (2007)