



# Studies on Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Heterogeneous Systems

香川, 靖之

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2007-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲3946

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1003946>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 3 3 9 】

氏 名・(本 籍)	香川 靖之	( 香川県 )
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)	
学 位 記 番 号	博い第430号	
学位授与の 要 件	学位規則第5条第1項該当	
学位授与の 日 付	平成19年3月25日	

【 学位論文題目 】

Studies on Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous  
Heterogeneous Systems  
(水媒体不均一系における制御／リビングラジカル重合に関する研究)

審 査 委 員

主 査	教 授	大久保 政芳
	教 授	西野 孝
	教 授	大村 直人

新規な機能性高分子材料を創成する上で、高分子の精密設計（分子量、分子量分布、内部組成、構造の制御など）は必要不可欠であり、これらの制御が可能な制御／リビングラジカル重合が注目を集めている。特に、その制御／リビングラジカル重合の一つである原子移動ラジカル重合（ATRP）法は、その穏和な反応条件、モノマーの適用範囲が広いことから、広く用いられており、重合速度論や様々な形態を有するポリマー（ブロック、星型、櫛型、ハイパーブランチ）、特にブロックポリマー合成に関する報告が多くなされており、情報表示材料やバイオ関連材料など、先端産業を含めた広範な分野で応用が期待されている。その工業化への実現に向けて、コスト環境面への配慮から水媒体不均一系への移行が進められており、このATRP法による機能性材料の合成は世界各グループで行われているが、未だ媒体に有機溶剤を用いた合成法に頼らざるを得ない。それはATRP法では水に活性な触媒を用いるため、水媒体で重合を行った場合、関与する触媒濃度の低下に伴い、重合速度は低下し、更には高分子の精密設計の制御もできないためである。また、その複雑系ゆえに、未だその基本的な重合速度論に関しても確立されていない。

第一章及び第二章では、水媒体不均一系重合の一つであるミニエマルジョン重合、シード乳化重合を連続的に行うことで完全水媒体系におけるブロックポリマー微粒子の合成を試み、また、その重合時における重合温度・添加物などの各種重合条件が、速度・分子量・分子量分布に更には内部モルフォロジィに与える影響を詳細に検討した。具体的にはまず一段階目としてATRP法を用いたメタクリル酸イソブチルのミニエマルジョン重合を行い、その後作成した粒子にスチレンを吸収させ、連続的に重合を行うことで、ブロックポリマー微粒子の合成に成功した。また、一段階目に用いる乳化剤の濃度に関してブロックポリマー微粒子合成がスムーズに進行する最適濃度があることを明らかにした。さらに二段階目のスチレンのシード乳化重合において、重合温度が増加するに従い、重合速度は増加し、分子量の制御が不可能であった。一般に均一系においても、温度の増加に伴う重合速度の増加は同様に見られることであるが、分子量・分子量分布は高温においても制御下にある。しかし不均一系においては、重合温度が高い場合、分子量分布の狭いポリマーは得られなかった。つまり、これは不均一系特有の現象であり、その原因を解明することは工業化に向けて非常に重要であると考えられる。一般に不均一系では重合を制御するための一部の金属触媒が水相に逃げてしまうことが知られている。この重合系では重合温度が高くなると水相に散逸する金属触媒が多くなり、重合の場である粒子内金属触媒濃度が低くなるため、分子量の制御が困難になることが原因として考えられる。

第三章では第二章で得られた金属触媒の水相への散逸が重合に与える影響について、より詳細に検討するため、スチレンのミニエマルジョン重合における金属触媒の水相への分配が与える影響を、コンピュータシミュレーションと実験を詳細に比較した。その結果、ラジカルの発生速度と消失速度が同じになる定常状態においては、金属触媒のいかなる分配係数においても生長ラジカル濃度は常に一定であるが、非定常状態では、水相への分配係数が高いほどラジカル濃度が高くなる、つまり重合速度が速くなることが明らかとなった。実際の実験系では、均一系に比べ、不均一系における重合速度が大きく、つまり、実際の実験系では非定常状態で重合が進行していることがわかる。また、同様に均一系、不均一系における、重合速度、ラジカル濃度、制御の指標となるリビング性についてのシミュレーション結果は、実際の実験結果とほぼ一致していた。

ところで、従来の水媒体不均一系重合（乳化重合・ミニエマルジョン重合など）は均一系（塊状・溶液重合）と比較し、モノマー／水間での内容物の分配やコンパートメンタリゼーション効果により、非常に複雑系となることが知られている。特に、非常に粒子径の小さいところでは、コンパートメンタリゼーション効果が顕著に現れ、重合速度などのkineticsに多大な影響を与える。制御／リビングラジカル重合系においてもそれは同様に起こると予想され、第四章では、コンピュータシミュレーションにより、そのkineticsに関する詳細な検討を行った。粒子径が減少すると、別々の粒子内に存在するラジカルが停止反応を起こし得ないためラジカル濃度が増加し、重合速度は増加するが(separate effect)、さらに粒子径の小さいところでは、二分子間距離が非常に短く、休止反応(deactivation reaction)速度が非常に速くなるため、ラジカル濃度が減少し、重合速度が減少する。(confined space effect) また、粒子径の増減がそのリビング性に与える影響も明らかとした。

第五章では、第四章でシミュレーションを行った系、つまり非常に粒子径の小さいエマルジョンを作製できるマイクロエマルジョン重合へのATRPの適用を試みた。一般に不均一系ATRPにおいては、アニオン性界面活性剤は使用できない。そのため、まずカチオン性のものを用いて、ナノサイズの粒子でさらに分子量分布の狭いポリマーを合成することに成功した。また、ノニオン性界面活性剤を用いた場合、興味深いことに上述のカチオン性界面活性剤の系よりも非常に分子量分布の狭いポリマーを得ることに成功した。これは、当研究室で提起しているノニオン性界面活性剤の粒子内への吸蔵化が原因であると考えられる。吸蔵化されたノニオン性界面活性剤が金属触媒と錯体を形成し、金属触媒が水相に散逸することを阻害するため、分子量分布が非常に狭くなるのが原因として考えられる。この現象を確かめるため、以前の検討で吸蔵化されないことが分かっているノニオン性界面活性剤を用いると分子量分布は狭くならなかった。これは、上述の原因を支持する結果であった。

第六章では、これまでは水媒体不均一系に関する研究であったが、近年の環境問題への配慮から、水媒体と同様にその移行が進められている超臨界二酸化炭素媒体中でのATRPを用いた系に関して検討を行っている。これまで、当研究室では、超臨界二酸化炭素媒体中において、様々な高分子微粒子を合成しており、その一つとして、開始剤に超臨界二酸化炭素中で分散安定性を示すポリジメチルシロキサンを導入し、開始剤兼分散安定剤として用いる検討がある。この研究を参考に、ATRPで用いる開始剤にポリジメチルシロキサンを導入し、その末端からメタクリル酸メチルを重合させることで、一段階で分子量・分子量分布の制御されたブロックポリマーの合成に成功した。さらに、内部モルフォロジィも観察し考察をしている。

以上のように、本研究は当研究室における水媒体不均一系高分子微粒子合成に関する知見を生かし、水媒体不均一系ATRPにおける様々な問題点の克服・特有の現象の解明に向けて重要な知見を提供するだけでなく、工業化を意識した場合の基礎的かつ重要な情報を与えるものである。それらを「Studies on Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Heterogeneous Systems (和訳：水媒体不均一系における制御／リビングラジカル重合に関する研究)」の題目の下に纏めて本論文において報告する。

氏名	香川 靖之		
論文 題目	Studies on Controlled/living Radical Polymerization in Aqueous Heterogeneous Systems (水媒体不均一系における制御/リビングラジカル重合に関する研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	大久保 政芳
	副査	教授	西野 孝
	副査	教授	大村 直人
	副査		
要 旨			
<p>本論文は、水媒体不均一系における制御/リビングラジカル重合に関する研究である。高分子の精密設計が可能な制御/リビングラジカル重合はブロックポリマー、分岐ポリマー、ポリマーブラシなど、機能性材料の新規作製法として、近年多くの研究がなされている。中でも、その作製法のひとつである原子移動ラジカル重合(ATRP)は、重合条件が穏和、モノマーの多様性などの利点から注目を集め、さらに近年では、環境問題への配慮から水媒体不均一系における ATRP に関する研究がなされ始めている。これまで水媒体不均一系でのブロックポリマーなどの機能性材料の合成に関する報告は数多くあるが、未だ精製に有機溶剤を用いるなど、工業化を意識した視点から見た場合、環境・コスト・操作面で問題が残っており、完全水媒体系での機能性高分子材料の創製及びより詳細な kinetics/mechanism の基礎的概念を確立することが、学術的にも工業的にも強く望まれている。本研究は、水媒体不均一系での機能性高分子微粒子材料の合成及びその速度論のより詳細な検討を行っている。</p> <p>第一章では ATRP を水媒体不均一系重合の一つであるミニエマルジョン重合及びシード乳化重合を連続的に行うことにより、有機溶剤を一切用いない完全水媒体系でのブロックポリマーの合成に成功した。神戸大学の久保らはブロックポリマーを含む複合高分子微粒子に溶剤を吸収、その後放出させ、その内部モルフロジーを再構築させることで、その構造が玉ねぎ状の多層構造を有することを明らかにしているが、この ATRP を用いた重合法で作製されたブロックポリマー微粒子は溶剤を用いた後処理を用いずとも、より簡便な方法での多層構造を有する粒子の合成に成功した。</p> <p>第二章においては上述の二段階目に行うシード乳化重合における重合温度・金属銅添加物の影響について詳細な検討を行っている。その結果、重合温度の増加に従い、重合速度は増加するが分子量・分子量分布の制御が困難であることを明らかとし、その原因についても金属触媒の水相への散逸が寄与している可能性を示唆し、水媒体不均一系 ATRP の工業化に向けて重要な知見を得ている。</p>			

氏名	香川 靖之
<p>第三章では、第二章で少し触れている金属触媒の水相への散逸が重合速度、分子量・分子量分布に与える影響について、コンピュータシミュレーション・実験の両面から検討を行っている。これまで、水媒体不均一系 ATRP においては均一系のそれと比較すると重合速度が高く、また分子量分布が広がることが知られているが、その原因としてはいくつかの仮定が提起されているが明らかにはされていない。本研究では、金属触媒の水相への散逸が原因であるとの前提の下行ったシミュレーション結果が実際の実験結果(重合速度、分子量)が非常に良く一致しており、不均一系での重合速度の増加、多分散度の増加の原因を初めて定量的に明らかにした。</p> <p>第四章では、粒子径の影響についてコンピュータシミュレーションを用いて検討している。制御/リビングラジカル重合ではない従来の重合系ではその粒子径が重合系に与える影響に関して膨大な知見があり、そのほぼすべてが Smith-Ewart 理論と呼ばれる理論を基に検討されている。本章ではその Smith-Ewart 理論を水媒体不均一系 ATRP に適用し、詳細な検討を行っている。その結果、粒子径を小さくするにつれてそのリビング性を保ったまま重合速度が増加するが、さらに粒子径の小さい場合では、反応する二分子の距離が非常に近いため、ラジカルの休止速度が速くなる。その結果、ラジカル濃度が低下し、重合速度が減少するといった興味ある結果を得た。</p> <p>第五章においては、これまで検討していたミニエマルジョン重合より更に粒子径の小さい、ナノサイズの高分子微粒子が合成可能なマイクロエマルジョン重合に ATRP を適用し、用いる乳化剤が分子量・分子量分布に与える影響について検討を行っている。その結果、カチオン性乳化剤を多量に用いることでナノサイズの分子量・分子量分布の制御された高分子微粒子の合成に成功した。さらに、ノニオン性のものを用いた場合に分子量分布が非常に狭くなることを見出している。この原因については、神戸大学久保らが提唱しているノニオン性乳化剤の粒子内部への吸蔵化現象と併せて考察している。</p> <p>第六章では、これまでの水媒体ではなく水媒体同様に環境適応型媒体として注目されている超臨界二酸化炭素媒体中での重合に ATRP を適用している。その際、神戸大学久保らが提起した inistab (initiator + stabilizer)の考えを適用することで、一段階で分子量・分子量分布の制御されたブロックポリマーの合成に成功している。</p> <p>以上のように、本研究は、水媒体不均一系 ATRP における機能性高分子微粒子材料の創製及び kinetics/mechanism を研究したものであり、ATRP 法の工業化への発展に関して重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。</p> <p>・ 掲載済学術論文発表件数 3 報</p>	