

リビングラジカル沈殿重合による高分子微粒子の合成

Synthesis of Polymer Particles by Living Radical Precipitation Polymerization

朝戸 英理奈¹⁾, 渡邊 航平¹⁾, 加藤 敦也¹⁾, 高橋 龍矢¹⁾, 谷口 竜王²⁾,
上田 祐生³⁾, 元川 竜平³⁾

Erina ASATO, Kohei WATANABE, Atsuya KATO, Ryoya TAKAHASHI, Tatsuo TANIGUCHI,
Yuki UEDA, Ryuhei MOTOKAWA

¹⁾千葉大院融合理工 ²⁾千葉大院工 ³⁾原子力機構

(概要)

高分子微粒子は塗料や接着剤などの幅広い工業製品として利用されているだけでなく、エレクトロニクスなどの分野においても高付加価値材料としての用途が広がっている。近年では、チオカルボニルチオ化合物などの連鎖移動剤を加えてラジカル重合を進行させる可逆的付加開裂連鎖移動 (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer: RAFT) 重合と均一溶液中でモノマーの重合の進行とともに生成ポリマーが沈殿する沈殿重合 (Precipitation Polymerization) とを組み合わせた RAFT 沈殿重合 (RAFT Precipitation Polymerization: RAFTPP) により、清浄な表面を有するリビング高分子微粒子の合成が注目されている[1-3]。本研究では、RAFTPP では報告例が少ない styrene (St) と *N*-phenyl maleimide (PhMI) との完全交互共重合体 P(St-PhMI)から成るリビング高分子微粒子を合成した。従来から、St と PhMI とのラジカル重合に対する定量的な数式モデルでは、St と PhMI との電荷移動 (Charge Transfer: CT) 錯体の生成が示唆されていたが、SANS 測定により 1.3 nm 程度の大きさの CT 錯体の存在を初めて明らかにすることができた。また、重合時間の経過とともに核生成が起り、粒子成長が進行することがわかった。

キーワード：リビング高分子微粒子, 可逆的付加開裂連鎖移動沈殿重合 (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer Precipitation Polymerization: RAFTPP), 電荷移動錯体, 中性子小角散乱 (Small Angle Neutron Scattering: SANS), 核生成

1. 目的

RAFTPP により生成する高分子微粒子は清浄な表面を有するだけでなく、微粒子表面の RAFT 基を利用したグラフト重合による機能付与, さらには目的化合物を共存させた状態での RAFTPP による分子インプリンティング材料への展開など, 様々な実用的応用が試みられている。しかしながら, 報告例が多い methacrylic acid の RAFTPP による高分子微粒子生成機構は, モノマー, オリゴマーラジカル, 連鎖移動剤のカルボキシ基とリビング高分子微粒子表面のカルボキシ基との水素結合, および微粒子表面のジチオエステル基が関与する表面開始 RAFT 重合に起因するとの報告もあるが, 未だに未解明のままとなっている。本研究では, UV/vis 吸収スペクトル, NMR, 光散乱, GPC などの分析法では不可能であった均一系から不均一系までの変化を引き起こす核生成プロセスから粒子成長過程までを追跡できる中性子小角散乱 (SANS) 実験により, RAFTPP のメカニズムを包括的に明らかにすることを目的とする。また, RAFTPP を適用可能なモノマーは methacrylic acid に限定されていたが, 本研究では汎用モノマーである St を用い

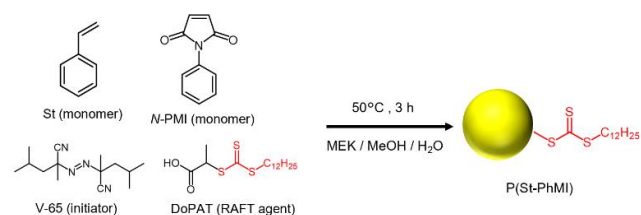


Figure 1. Synthesis of P(St-PhMI) living polymer particles by RAFTPP of St and PhMI using DoPAT as a RAFT agent.

て RAFTPP の適用範囲の拡張を試みるとともに, St との完全交互共重合体を与えることが知られている *N*-phenylmaleimide (PhMI) との共重合を行った (Figure 1)。

2. 方法

Methylethylketone (MEK) /methanol (MeOH) /H₂O (あるいは MEK/MeOH-*d*₄/D₂O) の混合溶媒に, 2種類のモノマー St と PhMI, ラジカル重合開始剤として 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)(V-65), RAFT 剤として 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)propionic acid (DoPAT) を加え, 50 °C のオイルバスで 3 h 静置することで P(St- PhMI)微粒子を合成した (Scheme 1)。得られた粒子は, SEM により形状や粒径などの評価を行ったほか, ¹H NMR と GPC によって分子量や転化率, リビング性の評価を行った。また, 円筒状の石英セル (光路長 = 2.0 mm) に重合溶液を満たし, SANS により, 10⁻¹⁰ ~ 10⁻⁵ m のスケールで溶液中の構造を観測した。

3. 結果及び考察

RAFTPP 溶液の外観 (Figure 2) を観察すると, 濁度変化として現れる核生成の時間は, 溶媒組成および重合温度に強く依存することがわかった。特に, 溶媒組成が MEK/MeOH/H₂O = [9.5/5.0/5.5 (mL)]および[10.0:5.0:5.0 (mL)]で得られた粒子の粒径は大きく, 比較的単分散な粒子が得られた。良溶媒である MEK が多い場合, ポリマーの臨界鎖長が長くなった高分子鎖同士が凝集しあい, 核を形成したためだと考えられる。

乾燥した精製済み P(St-PhMI) 微粒子を少量とり, dimethylsulfoxide-*d*₆ (DMSO-*d*₆) に溶解させ, ¹H NMR 測定を行ったところ, モノマーおよび DoPAT 由来のピークが消失し, 高分子に特有のブロードなピークが出現した。また, RAFT 末端のピークを観察できたことから, P(St-PhMI)の合成に成功したことを確認した。高分子鎖の生長側 (ω -) 末端のメチルプロトンと St および PhMI のベンゼン環のプロトンの積分値より, 重合度は $n = 23$, 数平均分子量は $M_n = 8,000$ と算出できた。P(St-PhMI)微粒子の SEM 画像 (Figure 2) より, 粒径平均は約 5 μm , 変動係数 (C_v) が約 10%と比較的単分散な真球状の粒子が生成していることが示された。この粒子を乾燥させると粉末状になり, RAFT 剤由来の淡黄色を示した。重合時間に比例して転化率が増加し, GPC 測定より $M_w/M_n \leq 1.3$ であることから, リビング的に重合が進行していることが示された。

SANS 測定の解析結果を Figure 3 に示す。重合前 ($t_p = 0$) に既に St ($e = -0.80$) と PhMI ($e = +3.24$) が CT 錯体を形成し, 回転半径 (R_g) が 1.3 nm ほどであることがわかった。重合開始後しばらくすると ($t_p = 45$ min), 直径 1 μm ほどの粒子の核が形成された。その後, モノマーや会合体が減るにつれ粒径が徐々に増大し, ある程度粒子が成長したところで停止することがわかった。この現象は, RAFTPP により生成したリビングポリマーが析出・沈殿すると, RAFT 末端が拡散しづらくなり, 成長反応が抑制されることに起因していると考えられる。

4. 引用(参照)文献等

[1] G. Pan, *et al.*, *Soft Matter*, 7 (2011) 8428. [2] X. Tu, *et al.*, *Talanta*, 226 (2021) 122142. [3] S. Yamazaki, *et al.*, *Polymer*, 298 (2024) 126846.

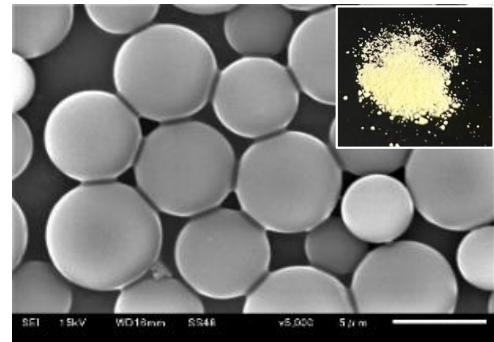


Figure 2. SEM photograph of P(St-PhMI) living polymer particles. The appearance is shown as an inset.

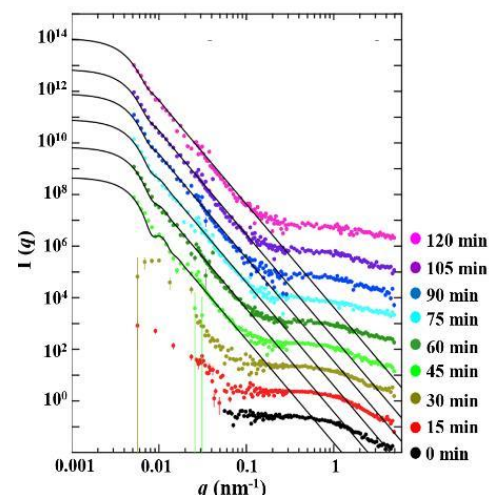


Figure 3. SANS profiles of polymerization solutions at each polymerization time ($t_p = 0 - 120$ min).