

非ラジカル重合性モノマーの制御ラジカル重合による 熱可塑性エラストマーおよび微粒子の合成

1. はじめに

高分子合成（連鎖重合）において、その生長末端の極性すべてにおいて精密制御重合法が見いだされており、現在さらに高次の配列・集積（組織化）に注目が集まっている¹。しかし、ポリマーの構造はそのモノマーの構造に由来するため、より高機能性を発現させるために、多種モノマーを同一重合にて合成するかまたは異種活性種変換²できることが必須となる。前者では、ビニルモノマーのほとんどがラジカル重合可能であるため、すべてのモノマーのラジカル重合の達成が近道であると言える。しかし、ビニルエーテルに限っては単独ラジカル重合が困難であると信じられてきた³。しかし我々の研究により、ビニルエーテル酸素と水素結合を形成する水酸基含有ビニルエーテルの場合、 α -炭素の電子密度が低下し、ビニルエーテルの精密ラジカル単独重合ならびにその RAFT（可逆的付加開裂型連鎖移動）剤存在下の精密ラジカル重合（RAFT ラジカル重合）⁴ならびに水系もしくは共重合での進行を見いだした（Fig. 1A・B）⁵。そこで本研究では、水酸基を持たないビニルエーテルモノマーの重合を検討した。その結果、水系並びに Li^+ のなどのアルカリ金属塩のカチオン- π 相互作用を利用した直接ラジカル単独重合・RAFT 重合を可能にした（Fig. 1C・D）⁶。さらに、重合可能になったビニルエーテル類をマクロ連鎖移動剤として用いることで、酢酸ビニルの RAFT 乳化重合を可能にし、それによる微粒子化を試みた⁷。

2. 水酸基不含ビニルエーテル類の直接ラジカル単独重合

2-ヒドロキシエチルビニルエーテル（HEVE）などの水酸基含有ビニルエーテルの代わりに、水酸基を持たない 2-メトキシエチルビニルエーテル MOVE を純水中（二層系）で重合をし

Scheme 1. Radical Polymerization of Vinyl Ethers

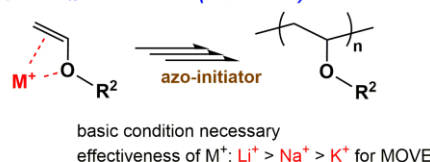
A. Hydroxy-Functional VEs (in Water)



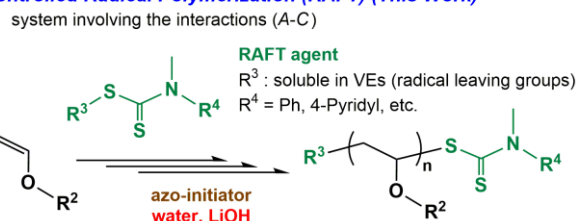
B. Hydrogen Bonds between VEs



C. Cation- π Interactions (This Work)



D. Controlled Radical Polymerization (RAFT) (This Work)



たが、ビニルポリマーを単純に得ることができなかった。そこで塩基性に水系を傾け、かつアルカリ金属水酸化物由来の金属カチオンの求核性を利用し、ビニル基への相互作用並びにエーテル酸素のビニル基への電子供与を抑制させることで、ラジカルビニル単独重合が進行すると考え、種々の条件でラジカル重合を検討した。アルカリ金属の水酸化物中でも $[\text{MOVE}]_0/[\text{LiOH}]_0 = 500/1$ (モル比)において水系で重合したところ、重合時間の増加に伴い重合率が増加した (Fig. 1A)。また、重合初期より高分子量体が得られたことより、通常のラジカル連鎖重合が行われたことが示唆された (Fig. 1B)。得られた PMOVE を $^1\text{H NMR}$ 測定したところ、アセタール由来のピークは確認されず、 β -開裂などの副反応を完全に抑制することができた。そこで、MOVE と Li^+ の相互作用を検討するため $^{13}\text{C NMR}$ を用いてスピン-格子緩和時間 (T_1) 測定を行った。通常分子間で相互作用が行われた場合、分子の運動性が低下し T_1 は短くなる。MOVE 単体と $[\text{MOVE}]_0/[\text{LiOH}]_0 = 500/1$ で調整した重合モデルサンプルの T_1 を比較すると、後者のサンプルの T_1 の方が短くなり、MOVE と Li^+ 間での相互作用を確認した (Fig. 1C)。これは水だけを MOVE に添加した系とは完全に逆の挙動 (水系では T_1 は長くなる) であった。また、アルカリ金属の中では、カチオン- π 相互作用の最も大きな Li^+ が本重合に有効であった。本系は、より疎水性のイソブチルビニルエーテルも重合可能にし、 $M_n = 10000$, $M_w/M_n = 1.46$ を得た。本系に適切な RAFT 剤を加えたところ、RAFT ラジカル重合が低転化率ながら進行した。

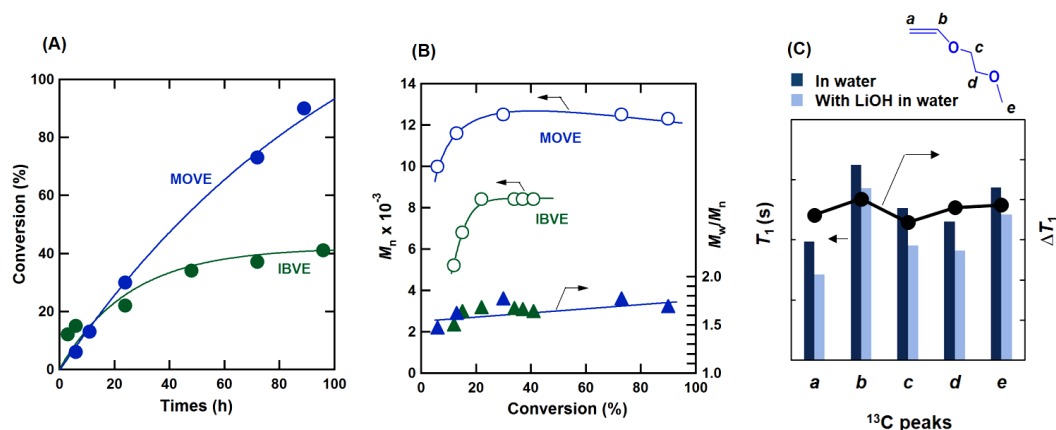


Figure 1. (A) Kinetics and (B) M_n or M_w/M_n vs. conv. of radical homopolymer of MOVE or IBVE using V-601 with various Li^+ additives at 60°C in water with LiOH : $[\text{VE}]_0/[\text{V-601}]_0/[\text{LiOH}]_0 = 500/1/1$. $[\text{VE}]_0 = 50\%$. (C) T_1 measurements of the carbons for 98 wt% MOVE in water: $[\text{MOVE}]/[\text{LiOH}] = 500/1$.

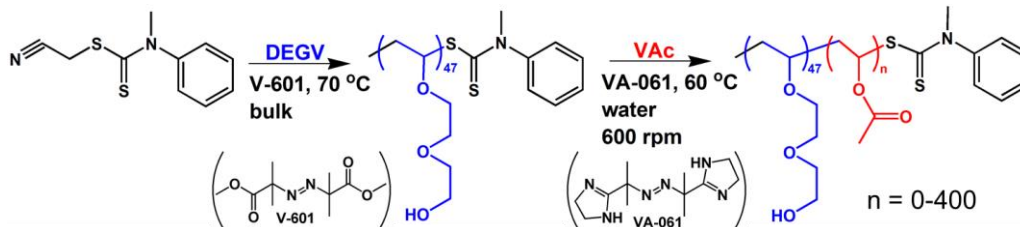
2. 得られたビニルエーテルポリマーを用いた種々の微粒子合成・重合誘起自己組織化

以前、RAFT 乳化重合を用い、ポリ酢酸ビニル (PVAc) のナノ組織の合成を行った。方法は非常に簡単で、水、上記 RAFT ラジカル重合で合成した親水性ポリビニルエーテル、酢酸ビニルを開始剤とともに攪拌しながら重合するだけであった。しかし、親水性の PHEVE を立体安定化剤とした場合でも、単純に球状の組織しか得られなかった。そこで、上述の重合系で種々のビニルエーテル類のラジカル重合が可能になったため、親水性ポリジエチレングリコールビニルエーテル (PDEGV) を用い、RAFT 乳化重合による重合誘起自己組織化を検討、種々の形の微粒子合成を試みた。その際、PDEGV により重合中に分散安定性を付与し、VAc の液滴または水/液滴界面における PDEGV の分配を変化させることにより、種々のナノ組織の合成を試みた。

まず、DEGV を 70°C 、RAFT 剤 CMPCD、開始剤 V-601 にてラジカル重合し、立体安定化剤

である PDEGV を得た。次に, VAc の RAFT 乳化重合を 600rpm 攪拌下で行った。VAc のターゲットとする重合度を 100 から 400 量体に変化させ, 開始剤 VA-061, 水溶液中 60 °C, 固体濃度 20wt% で重合を行った (Scheme 2)。

Scheme 2. Synthesis of PDEGV-*b*-PVAc via RAFT Emulsion Polymerization in Water



Scheme 1 に従い, 47 量体の重合度を有する PDEGV を合成した。それを用いて VAc の RAFT 乳化重合を行い, ブロックコポリマーを合成すると, Fig. 2 に示す種々のモルフォロジー (形状) の微粒子を得ることができた。得られたブロックコポリマー水溶液を精製することなくそのまま動的光散乱測定したところ, PVAc の重合度を増大させると, 微粒子の粒径は増大し, 比較的狭い粒径分布であった。しかしながら, まだ分子量分布が広いなどの問題点があった。またダイナミックモード AFM, ネガティブ染色による TEM 像から PDEGV, PVAc の重合度で, 選択的に球状, 棒状, ベシクル状の組織が形成されることが分かった。

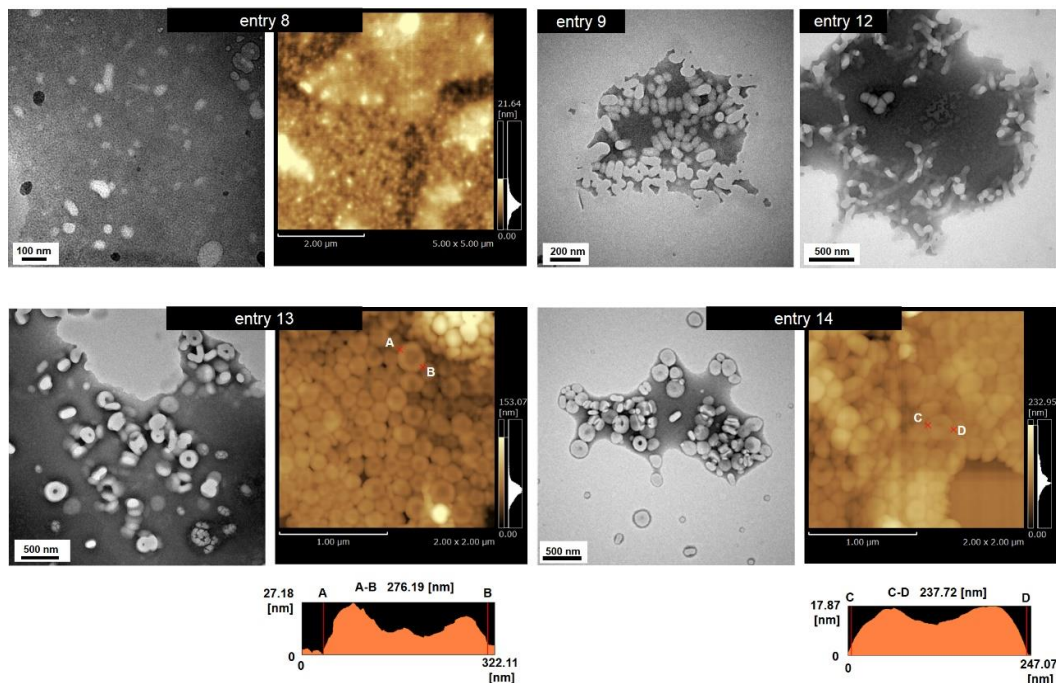


Figure 2. Representative TEM and AFM (height, 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) images of latex particles prepared via RAFT aqueous emulsion polymerization of VAc using DEGV₄₇ at 20 wt% solids concentration at 60 °C (entries 8, 9, and 12-14). The AFM image is shown on the right side of the same entry (entries 8, 13 and 14). Cross-sectional profiles of A-B and C-D are shown for vesicles of entries 13 and 14.

さらに種々の粒子を得るために、PDEGVの重合度などを制御したところ、Table 1に示す重合結果ならびにモルフォロジーを得た。これらを総合して判断すると、親水性PDEGVのような特殊な親水構造を有するポリマーでは、一般的には球状の組織のみしか得られない乳化重合においても、条件によっては構造転移させることが可能な両親媒性立体安定化剤として機能することが分かった。すなわち、PDEGVは種々の形状の微粒子を得るための最善の反応性立体安定化剤であり、今後これを利用した種々の疎水モノマーの精密乳化重合が可能になると予想できる。現在引き続きこの研究を行っている。

Table 1. Results of RAFT Aqueous Emulsion Polymerization of VAc at 60 °C Using PDEGV^a

entry	targeted sample	solids		N_{VAc}^c	W_{PDEGV}^d	M_n^e	M_w/M_n^e	D_n^f (nm)	PDI ^f	Morphology ^g
		conc. ^b (wt%)								
1	DEGV _{25-b} -VAc ₁₀₀	20	100	100	0.27	16000	1.53	58	0.27	S
2	DEGV _{25-b} -VAc ₁₅₀	20	150	150	0.20	20500	1.58	76	0.36	R
3	DEGV _{25-b} -VAc ₂₀₀	20	200	200	0.16	22400	2.18	116	0.13	R
4	DEGV _{25-b} -VAc ₂₅₀	20	250	250	0.13	26600	2.30	126	0.21	R
5	DEGV _{25-b} -VAc ₃₀₀	20	298	298	0.11	31800	2.87	145	0.07	V
6	DEGV _{25-b} -VAc ₃₅₀	20	350	350	0.10	33500	2.94	163	0.06	V
7	DEGV _{25-b} -VAc ₄₀₀	20	400	400	0.09	36800	3.13	178	0.03	V
8	DEGV _{47-b} -VAc ₁₀₀	20	99	99	0.42	15000	1.69	47	0.16	S
9	DEGV _{47-b} -VAc ₂₀₀	20	199	199	0.26	20000	2.47	93	0.14	R
10	DEGV _{47-b} -VAc ₃₀₀	10	300	300	0.19	27500	3.68	148	0.20	R
11	DEGV _{47-b} -VAc ₃₀₀	15	299	299	0.19	26700	3.24	159	0.19	R
12	DEGV _{47-b} -VAc ₃₀₀	20	282	282	0.20	25600	2.96	138	0.27	R
14	DEGV _{47-b} -VAc ₃₅₀	20	348	348	0.17	33400	3.47	170	0.05	V
15	DEGV _{47-b} -VAc ₄₀₀	20	396	396	0.15	36900	3.62	172	0.09	V
16	DEGV _{75-b} -VAc ₁₀₀	20	100	100	0.18	16600	1.63	47	0.25	S
17	DEGV _{75-b} -VAc ₂₀₀	20	200	200	0.12	22700	2.16	98	0.10	S
18	DEGV _{75-b} -VAc ₃₀₀	20	300	300	0.09	30400	2.79	126	0.07	R
19	DEGV _{75-b} -VAc ₄₀₀	20	398	398	0.07	35500	3.56	148	0.04	R

^a [VAc]₀/[PDEGV]₀/[VA-061]₀ = 100-400/1/0.8 (molar ratio).

^b [PDEGV macro-CTA (g) + VAc (g)]/[all reaction mixtures (g)] × 100.

^c Determined by ¹H NMR data on the basis of DP of PDEGV macro-CTA used.

^d Weight fraction of the PDEGV block in the assembly.

^e Determined by GPC (PSt standards, DMF eluent with 10 mM LiBr).

^f Determined by DLS measurement at 25 °C.

^g Assembly morphologies formed in water identified using either TEM or dynamic-mode AFM: S = spheres, R = rods or ellipsoids, and V = vesicles.

5. 参考文献

- (1) (a) 杉原 伸治, *高分子*, **67**, 635 (2018). (b) S. Sugihara, in *Molecular Technology, Volume 4: Chapter 1*, pp. 1-29 (2019) Wiley.
- (2) (a) S. Sugihara, et al., *Macromolecules* **48**, 5120 (2015). (b) A. H. Ma'Radzi, et al., *Polymer*, **55**, 5332 (2014). (c) A. H. Ma'Radzi, et al., *Polymer*, **55**, 1920 (2014). (d) S. Sugihara, et al., *Macromolecules* **45**, 794 (2012).
- (3) G. Odian, in *Principles of Polymerization, 4th ed.*; Wiley, p. 200 (1981).
- (4) Chiefari, J. et al., *Macromolecules* **31**, 5559 (1998).
- (5) (a) S. Sugihara et al., *Macromolecules*, **49**, 1563 (2016). (b) S. Sugihara, et al., *PCT Int. Appl.* WO2013121910 A1 20130822. (c) S. Sugihara et al., *Macromolecules*, **50**, 8346 (2017). (d) S. Sugihara, *PCT Int. Appl.* WO2016181872 A1 20161117. (e) S. Sugihara, *PCT Int. Appl.* WO2016181873 A1 20161117. (f) S. Sugihara, et al., *PCT Int. Appl.* WO2017006817 A1 20170112.
- (6) S. Sugihara, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 13962-13969 (2019)
- (7) S. Sugihara, et al., *Polym. Prep., Jpn.*, **67**(2), 2D05 (2018).