

# ●DBTTCを用いたBAのミニエマルジョン重合による高分子量体の合成

基盤技術研究所 中村 賢一

ジベンジルトリチオカーボネート (DBTTC) を用いて、アクリル酸ブチル (BA) の可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合によるミニエマルジョン重合を行った。低い目標重合度では重合制御されたものの、高い目標重合度では、新たな核生成により、新粒子の生成、および、制御されない高分子量体が観察された。新たな核生成を抑制するためには、界面活性剤の添加量を減らすことが最も効果的であった。低い界面活性剤添加量でミニエマルジョン重合を行うことにより、比較的狭い分子量分布を有する ( $M_w/M_n=1.45$ )、高分子量のPBA ( $M_n \sim 170, 770$ ) を得ることができた。

## 1 緒言

リビングラジカル重合は、従来のラジカル重合の簡便性、汎用性を保ちつつ、目的に応じた高分子の精密設計が可能であることから、近年では学術的な研究に限らず、工業レベルでの活用を目指した研究が盛んに行われている。その代表的なものとして、ニトロキシル法 (NMP)<sup>1)</sup>、原子移動ラジカル重合 (ATRP)<sup>2), 3)</sup>、可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT)<sup>4)</sup> 重合などが挙げられる。

リビングラジカル重合は、一つの制御剤もしくは開始剤から一本のポリマーを生成することから、ポリマーの分子量は、その制御剤もしくは開始剤に対するモノマーの仕込み濃度に依存する。これまでのリビングラジカル重合により合成されるポリマーは、分子量が数万程度といった比較的低いポリマーに関する報告がほとんどであった。これはリビングラジカル重合であっても、ある割合で停止反応などの副反応が起これば、高分子量体の合成は難しいためである。一方、熱可塑性エラストマーや粘着剤などの用途では、しばしば高分子量体が用いられる。そのような状況を踏まえて、近年、リビングラジカル重合による分子量の揃った高分子量体の検討がなされ始めている。実際、高圧下でのRAFT重合<sup>5)</sup>やATRP<sup>6), 7)</sup>、常圧下におけるSingle-Electron-Transfer (SET)-ATRP<sup>8)</sup>やビスマス化合物<sup>9)</sup>を用いた手法により、数平均分子量が100万を超える制御された超高分子量体の合成が報告されている。しかし、上記手法を工業レベルで行うためには、高圧下の重合においては特別な反応器が必要となったり、常圧下の重合においても溶液もしくはバルク重合となるため、高分子量体を合成するには高粘度に対応した攪拌機が必要となるといった問題が存在する。

これらに対して、CunninghamらはReverse-ATRPを用いたミニエマルジョン重合により、不均一系重合で特異的に見られるコンパートメント効果を利用して、数平均分子量が100万のポリブチルメタクリレート (PBMA) を合成している<sup>10)</sup>。本手法は水媒体不均一系重合の利点である、攪拌性、発熱の

除去に優れるほか、すべてのリビングラジカル重合に適応できる可能性がある。

近年、ミニエマルジョン重合、エマルジョン重合などの有機溶媒を用いない水媒体不均一系重合は、環境問題への配慮から、リビングラジカル重合への適応を目的とした研究が盛んに行われている<sup>11), 12)</sup>。しかし、リビングラジカル重合をエマルジョン重合に応用した場合、モノマーと同様に制御剤が粒子間を移動する必要があり、その制御が困難である。一方、ミニエマルジョン重合は、粒子間の物質移動を考慮する必要がなく、各モノマー滴をナノリアクターと考えることができるため、各種リビングラジカル重合を利用した多くの報告がなされている<sup>11), 12)</sup>。

ミニエマルジョン重合は、高いせん断力により50-500nmのモノマー滴を生成させ、重合が開始される。理想的にはモノマー滴内のみで重合が起こり、それらすべてがポリマー粒子に転換される。しかし、実際にはしばしば新たな核生成が起こるため、分子量分布が広がることや、分散安定性が低下することが報告されている。これらのメカニズムを解明することは、リビングラジカル重合の工業化において必須であり、非常に重要である。

工業レベルで、ミニエマルジョン重合により制御された高分子量体を合成する場合、NMP法は100°C以上と比較的高い温度で重合する必要があり、連鎖移動反応等の副反応が起こりやすいため困難と考えられる。また、ATRP法は遷移金属錯体を用いるため、重合後、それらの除去を考慮した場合、煩雑なプロセス開発が必要となる。一方、RAFT重合は、比較的穏やかな条件で重合が可能であり、高分子量体の合成に適した手法と考えられる。従来までRAFT重合を工業的に行うためには、まずRAFT剤を合成する必要があったが、最近ではジベンジルトリチオカーボネート (DBTTC) などRAFT剤が比較的安価な値段で商品化されており、工業化が身近なものとなっている。

上述したように、各種リビングラジカル重合系と同様、RAFTを利用したミニエマルジョン重合についてもこれまで

数多く報告がなされている<sup>13)-19)</sup>。しかし、その多くが低分子量体に関するものであり、高分子量体合成に関する報告例は少ない。これは、RAFTを利用したミニエマルジョン重合による高分子量体の合成は、重合制御が困難であることに起因しており、実際に分子量約50,000のポリスチレン<sup>18)</sup>の合成やPBA<sup>19)</sup>の合成が報告されているが、重合率の増加に伴って分子量分布が広がってしまう。この原因については、RAFT剤がモノマー滴間を移動して不均一になる等の提案がなされているが、詳細については未だ明らかになっていない。

本研究では、DBTTCをRAFT剤として用いたBAのミニエマルジョン重合を行い、高分子量体の合成を目指している。また、ミニエマルジョン重合でしばしば問題となる重合制御性低下の原因について、重合中に新たな核生成が起こることに着目し、その抑制方法について検討を行った。

## 2 実験

### 2-1. 原料

アクリル酸-*n*-ブチル(BA, Aldrich, 99%)、ジベンジルトリチオカーボネート(DBTTC, Arkema)、*n*-ヘキサデカン(HD, Aldrich, 99%)、過硫酸カリウム(KPS, Aldrich, 99%)、2-2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)(Vazo67, Dupont, 99%)、過酸化ラウロイル(LPO, Aldrich, 99%)、ポリジメチルシロキサンユニット含有高分子アゾ重合開始剤VPS-1001(Wako, 99%)、ラウリル硫酸ナトリウム(SDS, Fisher, 99%)はそのまま使用した。

### 2-2. DBTTCを用いたBAのミニエマルジョン重合

既報<sup>19)</sup>を参考に、DBTTCを用いたミニエマルジョン重合を行った。重合方法の一例を以下に示す。

有機相としてDBTTC(0.189g,  $6.51 \times 10^{-4}$ mol)、HD(1.25g, 5wt% vs BA)、LPO(0.0026g,  $6.51 \times 10^{-6}$ mol)、BA(25g, 0.195mol, 25wt% vs. 脱イオン水(DIW))を、水相としてSDS(0.433g, 15mM vs DIW)、DIW(100g)の均一溶液を別々のビーカーでそれぞれ調整した。有機相混合物を水相混合物に注ぎ、30分マグネチックスターラーで攪拌し、エマルジョン混合物を得た。エマルジョン混合物を超音波ホモジナイザー(Model FS20, Fischer製、振幅80%、600W)により、氷浴中で10分間処理を行い、サブミクロンサイズのモノマー滴(ミニエマルジョン)を得た。得られたミニエマルジョンは、250mLの3つ口フラスコに移し、室温で30分間、窒素バブリングすることにより、溶存酸素を除去した。所定の温度(Vazo67, LPOおよびVPS-1001: 75°C、KPS: 60°C)にセットされたオイルバスにフラスコを浸し、所定時間、重合を行っ

た。重合は窒素雰囲気下で行い、所定の時間でサンプリングを行った。

### 2-3. 測定

モノマー転化率(重合率)は、ポリマー重量から算出した。得られたポリマーの分子量・分子量分布は、GPC(Water 2960, Waters社製)を用いて測定した。カラムにポリスチレンゲルカラム(HR 0.5, HR 1, HR 3, HR 4, Water社製)、検出器にRI(Water 410)、標準物質としてポリスチレン( $347-441,000 \text{ g mol}^{-1}$ )を用いて、溶離液: THF、流速: 1ml/min、温度: 40°Cの条件で測定を行った。

粒子径は、動的光散乱法により測定した。測定は、重合後のエマルジョンを脱イオン水で約1wt%に希釈後、Zetasizer Nano ZS(Malvern Instruments)を用いて、温度: 25°C、測定角度: 173°で行った。表面張力の測定は、Model 20(Fischer製)を用いて、リング法により、温度: 25°C、測定回数二回で行った。HD(5wt% vs BA)、BA(25wt% vs. DIW)、SDS(10-500mM vs DIW)およびDIWを混合し、氷浴中で超音波ホモジナイザー(振幅80%、600W)により10分間処理したエマルジョン混合物を測定した。

## 3 結果と考察

RAFT剤としてDBTTCを用いたBAのミニエマルジョン重合を行った。重合条件およびその結果をTable 1にまとめた。

### 3-1. RAFTによる油溶性および水溶性開始剤を用いたBAのミニエマルジョン重合(目標重合度150および300)

一般に、ミニエマルジョン重合では、油溶性開始剤及び水溶性開始剤の双方が用いられる。油溶性開始剤を用いた場合は、主にモノマー滴中で開裂した開始剤ラジカルにより重合が起こり、理想的にはモノマー滴中でのみ重合が進行する。また、水溶性開始剤を用いた場合は、水中で発生した開始剤ラジカルがモノマーをある程度付加して疎水性になった後、オリゴマーラジカルがモノマー滴中に侵入して、モノマー滴中で重合が進行する。この開始剤の種類による影響を調べるため、以下の実験を行った。

油溶性開始剤としてVazo67を、水溶性開始剤としてKPSを用いて、BAのDBTTCによるRAFTミニエマルジョン重合を目標重合度(重合率が100%の時の重合度)150(exp1, exp2)および300(exp3, exp4)にて行った。目標重合度を150とした場合、どちらの開始剤を用いた重合も、各重合率における数平均分子量は理論値によく一致し、分子量分布が狭く、よく重

Table 1 Summary of Experiments for the RAFT of Butyl Acrylate (BA) in Miniemulsion <sup>a)</sup>

| Exp                | Initiator | [BA] <sub>0</sub> : [DBTTC] <sub>0</sub> : [Initiator] <sub>0</sub> | SDS Conc. (mM) <sup>b)</sup> | Time (h) | Conv. (%) | Mn (g mol <sup>-1</sup> ) | PDI <sup>c)</sup> | Dz (nm) <sup>d)</sup> |
|--------------------|-----------|---|------------------------------|----------|-----------|---------------------------|-------------------|-----------------------|
| exp1               | Vazo67    | 150 : 1 : 0.03  | 43                           | 5        | 87        | 15620                     | 1.20              | 119                   |
| exp2 <sup>δ)</sup> | KPS       | 150 : 1 : 0.16  | 43                           | 5        | 92        | 18410                     | 1.24              | 109                   |
| exp3               | Vazo67    | 300 : 1 : 0.03  | 43                           | 5        | 81        | Gel                       | -                 | 106                   |
| exp4 <sup>δ)</sup> | KPS       | 300 : 1 : 0.16  | 43                           | 2        | 72        | Gel                       | -                 | 98                    |
| exp5               | Vazo67    | 300 : 1 : 0.002   | 43                           | 22       | 96        | 21150                     | 3.21              | 113                   |
| exp6               | LPO       | 300 : 1 : 0.01  | 43                           | 10       | 92        | 21900                     | 2.51              | 105                   |
| exp7               | VPS-1001  | 300 : 1 : 0.1   | 43                           | 9        | 89        | 23050                     | 3.32              | 109                   |
| exp8 <sup>a)</sup> | LPO       | 300 : 1 : 0.01  | 43                           | 10       | 91        | 27430                     | 1.58              | 116                   |
| exp9               | LPO       | 300 : 1 : 0.01  | 15                           | 10       | 98        | 37680                     | 1.21              | 176                   |
| exp10              | LPO       | 300 : 1 : 0.01  | 26                           | 10       | 94        | 37410                     | 1.33              | 153                   |
| exp11              | LPO       | 300 : 1 : 0.01  | 70                           | 10       | 87        | 20290                     | 4.72              | 86                    |
| exp12              | LPO       | 300 : 1 : 0.01  | 100                          | 10       | 94        | 26570                     | 4.84              | 89                    |
| exp13              | LPO       | 1000 : 1 : 0.01   | 15                           | 7        | 94        | 111650                    | 1.44              | 211                   |
| exp14              | LPO       | 2000 : 1 : 0.01   | 15                           | 7        | 91        | 170770                    | 1.45              | 195                   |
| exp15              | LPO       | 3000 : 1 : 0.01   | 15                           | 7        | 89        | 167290                    | 1.77              | 201                   |

<sup>a)</sup> [Hexadecane]=5wt% base on BA; 20wt% solid content, Polymerized at 75°C. <sup>b)</sup> base on deionized water. <sup>c)</sup> PDI=polydispersity index (Mw/Mn), determined from GPC. <sup>d)</sup> Dz = zeta-average particle deameter, determined with dynamic light scattering for final latex. <sup>e)</sup> Hexadecane = 10wt% base on Monomer. <sup>δ)</sup> Polymerized at 60°C

合が制御された (Fig.1)。しかし、目標重合度を300とした場合には、どちらの重合もGPC曲線が重合率の増加に伴い単峰性から二峰性へと変化し (Fig.2)、高い重合率でゲル化した。DBTTCは水への溶解性が低いため、モノマー滴間、モノマー滴/ミセル間での移動が非常に遅いことが知られている<sup>20)</sup>。そのため、観察された高分子量体の生成は、新たな核生成により形成したRAFT剤の存在しない粒子内で重合が起こり (新粒子発生)、リビングではない通常の乳化重合を併発したためと考えられる。

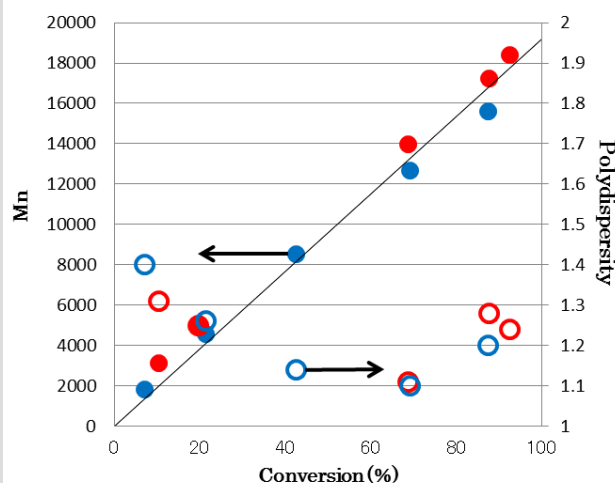


Fig.1 Evolution of Mn and Polydispersity with Conversion for the RAFT Polymerization of BA in Miniemulsion using Vazo67 (●, ○: exp1) and KPS (●, ○: exp2) as an Initiator with a Targeted Degree of Polymerization of 150 (at 100% Conversion). (The solid line represents the theoretical Mn vs. Conversion)

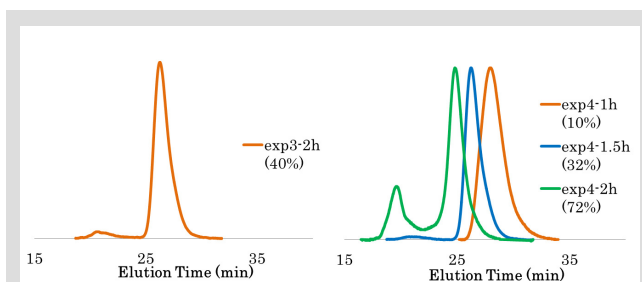


Fig.2 GPC Traces for the RAFT Polymerization of BA in Miniemulsion using Vazo67 (exp3) and KPS (exp4) with Targeted Degree of Polymerization of 300. (The numbers in parentheses are monomer conversions)

一般に、新たな核生成が起こる原因として、(1)水相で発生、又は粒子から水相に脱出したラジカルが水中にフリーで存在するミセルに侵入することにより核生成するミセル核生成、及び、(2)水中に存在するラジカルが成長し、媒体に不溶化したオリゴマーラジカルが界面活性剤により安定化され核を生成する均相核生成が知られている<sup>21)</sup>。いずれも、水相中のラジカル濃度および界面活性剤濃度を低減させることが、新粒子発生の抑制に重要であると考えられる。そこで、以下の検討を行った。

- ① 開始剤添加量の低減及び開始剤を疎水化することにより、水相でのラジカル濃度を抑制する (開始剤ラジカルの水相への脱出を抑制)
- ② 非水溶性の共乳化剤 (ハイドロホープ) として用いるヘキサデカン (HD) の添加量を増量し、粒子 (モノマー滴) からのモノマーの拡散を抑制する。
- ③ 界面活性剤濃度を低減することで、ミセルの形成を抑制する。

### 3-2. 開始剤による影響

新たな核生成の原因の一つである開始剤ラジカルの水相濃度を抑制するため、開始剤の添加量の低減 (exp5: Vazo67/DBTTC = 0.002mol/1mol)、及び、高い疎水性を有する開始剤LPO及びVPS-1001を用いたBAのミニエマルジョン重合を行った (exp6及びexp7)。目標重合度は300とした。開始剤量、開始剤の種類にかかわらず、いずれもGPC曲線は二峰性を示し、また高分子量側のピーク面積の減少も観察されなかった (Fig.3)。また、高い重合率で新たな核生成による微小粒子に由来するテーリングが観察された (Fig.4)。高分子型

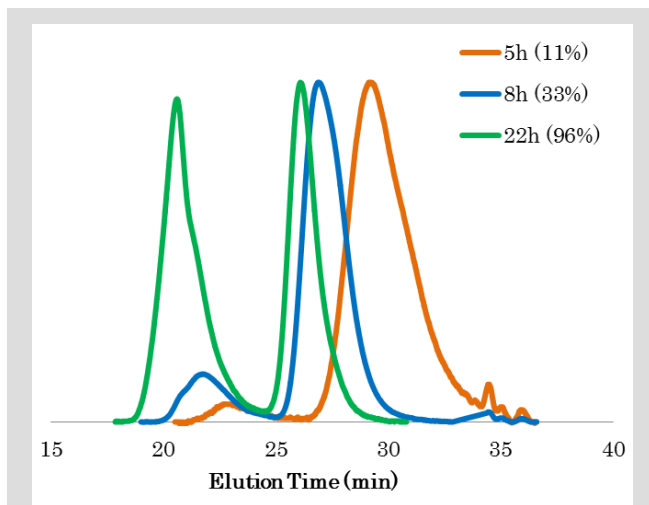


Fig.3 GPC Traces for the RAFT Polymerization of BA in Miniemulsion using Vazo67 (Vazo67/DBTTC = 0.002mol/1mol) (exp5) with Targeted Degree of Polymerization of 300. (The numbers in parentheses are monomer conversions)

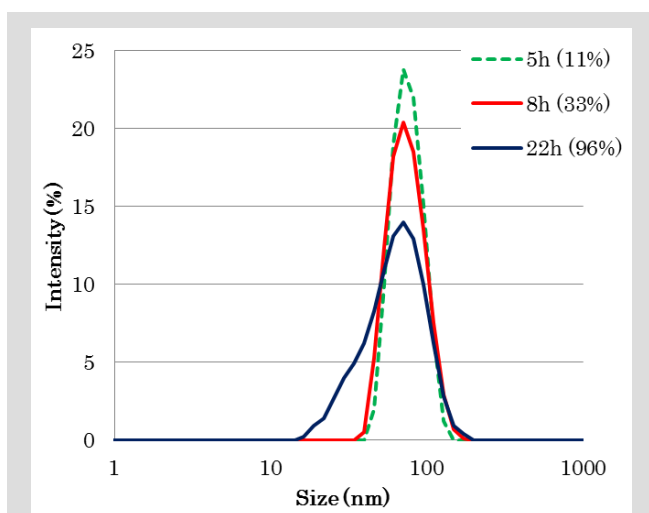


Fig.4 Particle Size Distribution for the RAFT Polymerization of BA using Vazo67 (Vazo67/DBTTC = 0.002mol/1mol) (exp5) with Targeted Degree of Polymerization of 300. (The numbers in parentheses are monomer conversions)

開始剤 (VPS-1001) を用いた場合、その疎水性からモノマー滴中で発生した開始剤ラジカルの水相への脱出は無視できると考えられる。しかし、VPS-1001を用いた場合においても新たな核生成は起こっており、新粒子発生の原因と考えられる水相中のラジカルは、粒子 (モノマー滴) 中で開始剤ラジカルもしくは成長ラジカルがモノマーに連鎖移動し、そのモノマーラジカルが水相中に脱出したものであると考えられる。

### 3-3. ヘキサデカン添加量による影響

一般に、水中に分散されたサブミクロンサイズのモノマー滴は、モノマー滴間でモノマーの分子移動が起こり、時間とともに滴が合一・肥大化する (オストワルド熟成)。ミニエマルジョン重合では、このモノマー滴の肥大化を抑制するため、通常、水への溶解性が極端に低いヘキサデカン (HD) 等のハイドロホーブを添加する<sup>22)</sup>。このハイドロホーブ濃度の新粒子生成への影響を調べるため、HDの添加量を増量し、目標重合度300のBAミニエマルジョン重合を行った (exp6: HD = 5wt%, exp8: HD = 10wt%)。

HDの添加量を増量することで、GPC曲線は二峰性であるものの、高分子量側のピーク面積は減少した (Fig.5)。またHDが5wt%の場合は、重合率の増加に伴い、微小粒子が増加したが、HD 10wt%では、粒子径は重合率に対してほぼ一定であった (Fig.6)。この結果は、新たな核生成を抑制したことを示している。これは、HDの添加量を増量することにより、粒子からのモノマーの拡散が抑制され、水相におけるモノマー濃度が低下し、新たな核生成により発生した新粒子にモノマーが供給されにくくなったためと考えられる。

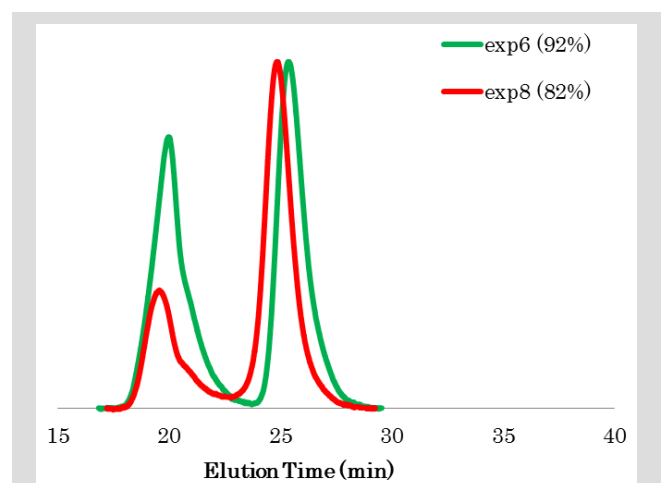
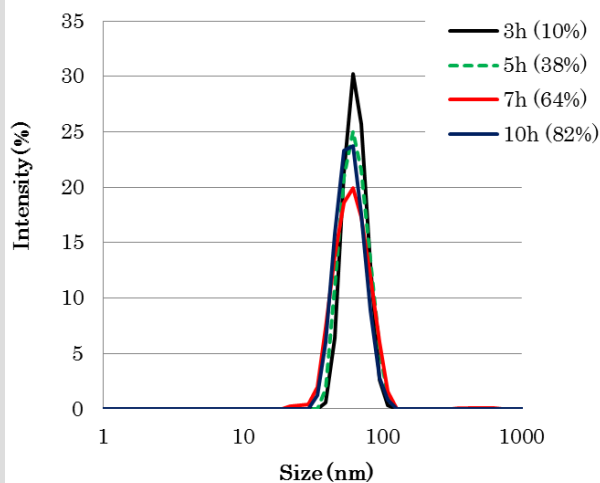


Fig.5 Comparison of GPC Traces for the RAFT Polymerization of BA in Miniemulsion with 5wt% (exp6) or 10wt% (exp8) HD Concentrations at the final conversions. (The numbers in parentheses are monomer conversions)



**Fig.6 Particle Size Distributions for the RAFT Polymerization of BA in Miniemulsion with 10wt% (exp8) HD Concentrations. (The numbers in parentheses are monomer conversions)**

これまでの報告ではHDの添加量は5wt%で hidroホープとして十分であると言及しているが<sup>12)</sup>、HDの更なる添加が、新たな核生成抑制に有効であった。しかし、HDの添加量の増量は、粒子内部で生成したポリマーとの相分離や hidroホープが残る等の懸念がある。

### 3-4. 界面活性剤 (SDS) 濃度による影響

上述したように、ミニエマルジョン重合で、水中にフリーのミセルが存在すると、重合中に新粒子が形成される。その影響を調べるため、様々なSDS濃度：15, 26, 43, 70および100mMで、目標重合度300としたBAのミニエマルジョン重合を行った。

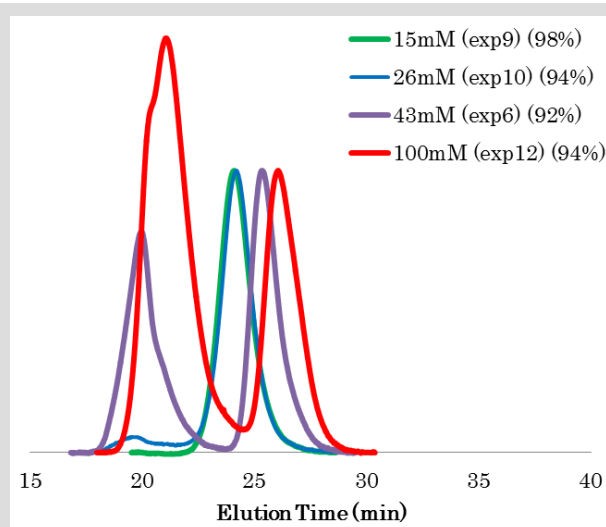
本条件下では、重合速度はSDSの濃度に依存しなかった。しかし、SDSの濃度を低くした場合、GPC曲線における高分子量側のピーク面積は小さくなり、SDS濃度が15mMでは高い重合度まで単峰性のGPC曲線を示し、よく重合が制御された (Fig.7)。

SDS濃度が26mM以下では、粒子径は重合率に関係なくほぼ一定であるのに対して、43mM以上では重合率に対して、微粒子が増加した (Fig.8)。これは、新たな核生成による粒子の形成を示している。

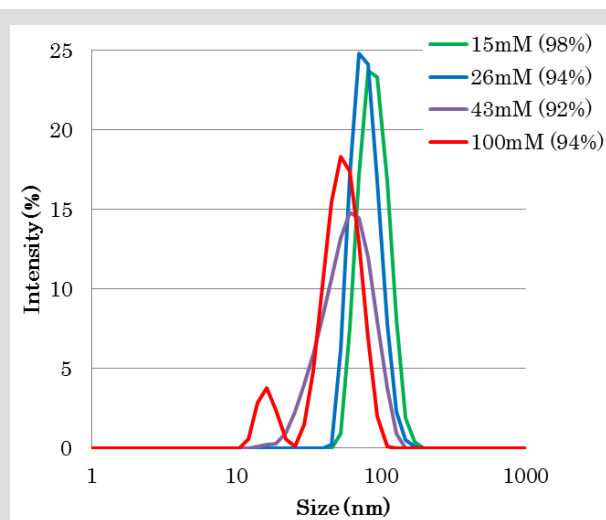
そこで、どのSDS濃度でミセルが形成されているかを評価するため、様々なSDS濃度におけるモノマーのミニエマルジョンを調整し、その表面張力を測定した。Fig.9には、各SDS濃度とミニエマルジョンの表面張力の関係を示した。SDS濃度43mMで屈曲点を示し、その濃度 (CMC) 以上ではミセルの存在が示唆された。このCMC及びモノマー滴のサイズ (105nm) から計算したSDS一分子当たりの占有面積は、

0.53nm<sup>2</sup>であり、文献値とよく一致した<sup>23)</sup>。

上記結果から、SDS濃度43mM以上における重合途中の分子量分布の二峰化及び粒子径分布の拡がりは、ミセル核生成に起因すると考えられる。また、SDS濃度が26mMでは、均相核生成が起こっており、高分子量ピークが出現したと考えられる。一方、Reverse-ATRPを用いたBMAミニエマルジョン重合を行った先の報告<sup>10)</sup>では、新たな核生成が起きることなく、PBMAの高分子量体の合成に成功している。そこで、スチレン、BA、BMAの75°Cにおける成長速度定数 (kp) 及び50°Cにおける水への溶解度をTable 2に示した。一般にBA等のアクリルモノマーは、スチレンや各種メタクリレート系モノマーと比較して成長速度定数が他のモノマーより1~2桁



**Fig.7 GPC Traces for the RAFT Polymerization of BA in Miniemulsion with various SDS Concentrations (15-100mM) at the final conversions. (The numbers in parentheses are monomer conversions)**



**Fig.8 Particle Distributions for the RAFT Polymerization of BA in Miniemulsion with various SDS Concentrations (15-100mM) at the final conversions. (The numbers in parentheses are monomer conversions)**

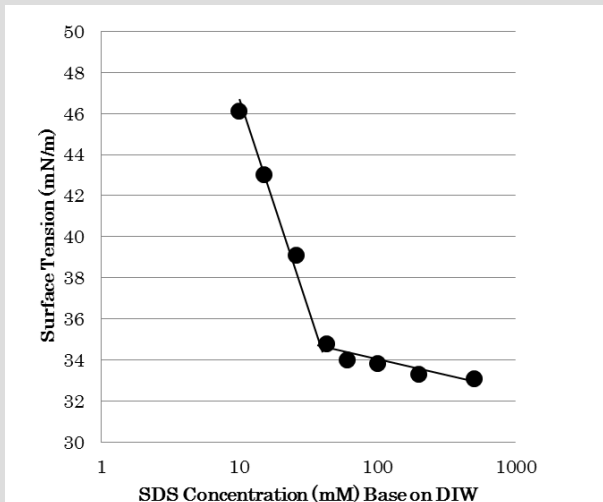


Fig.9 Relationship between SDS Concentration and Surface Tension of the mixtures of BA/HD (=100/5 wt ratio) and SDS (10-500mM) aqueous solution after Sonicason (600W\*10min).

Table 2 Propagation Rate Constants and Water Solubilities of BA, Styrene and BMA

| Monomer | $k_p^*1$ at 75°C                 | Water Solubility *2 at 50°C <sup>26)</sup> |
|---------|----------------------------------|--|
| BA      | $4.64 \cdot 10^4$ <sup>24)</sup> | 0.082                                      |
| St      | $5.64 \cdot 10^2$ <sup>25)</sup> | 0.045                                      |
| BMA     | $1.39 \cdot 10^3$ <sup>25)</sup> | 0.036                                      |

\*1:  $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ , \*2: wt%

ほど高い。また、BAの水相への溶解度は他のモノマーと比較して大きい。そのため、BAの重合では水相中にラジカルが存在した場合、速やかに分子鎖の長いポリマーが生成するため、不溶化した後に新たな核生成が起こりやすいと考えられる。

### 3-5. 高い目標重合度におけるBAのRAFTミニエマルジョン重合

本研究の目的は、重合制御された高分子量のPBAを合成することであり、そのためには新たな核生成を排除する必要がある。そこで、3-4で得られた結果を基に新たな核生成を最大限に抑制するため、低SDS濃度で高分子量体の合成を試みた。SDS濃度を15mMとして、高い目標重合度1000, 2000および3000で、BAのミニエマルジョン重合を行った。

本条件下において目標重合度は、重合速度に影響を与えなかった。すべての重合において、粒子径は重合率に無関係で一定となり、GPC曲線は単峰性を示した。目標重合度が1000および2000では、高い重合度まで重合が制御され、高分子量体として $M_n = 170,770$ ,  $PDI = 1.45$ のPBAを得ることができた(Fig.10, 11)。本結果は、これまでに報告されているRAFTを利用したミニエマルジョン重合の中で最も高い分子量であ

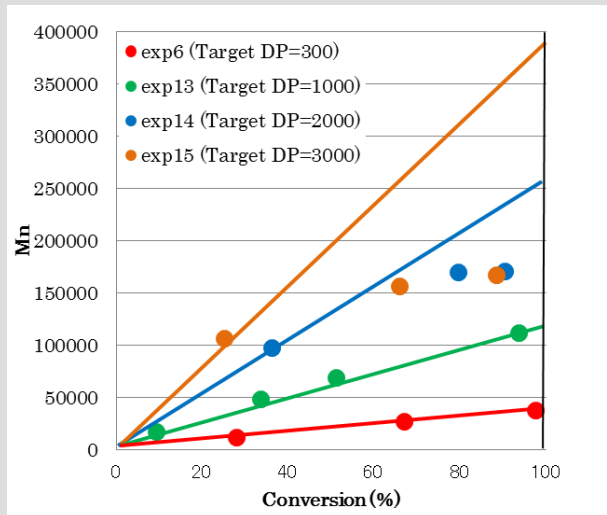


Fig.10  $M_n$  with Conversion for the RAFT Polymerization of BA in Miniemulsion with Targeted DP of 300 (exp6), 1000 (exp13), 2000 (exp14), and 3000 (exp15). (The solid line represents the theoretical  $M_n$  vs. Conversion)

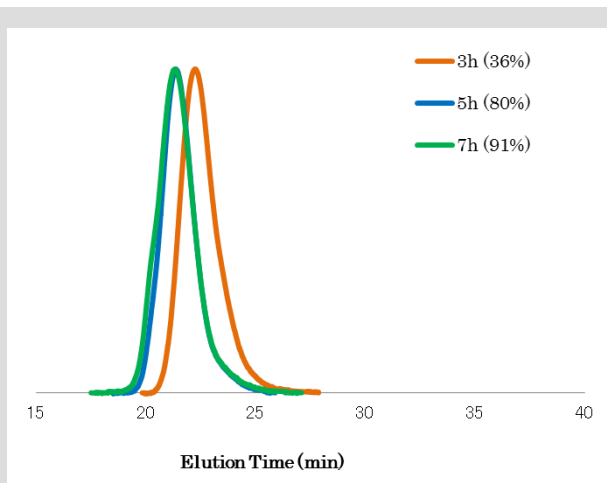


Fig.11 GPC Traces for the RAFT Polymerization of BA in Miniemulsion with Targeted DP of 2000 (exp14). (The numbers in parentheses are monomer conversions)

る。しかし、目標重合度を3000とした場合、分子量は理論値より大幅に小さくなり、分子量分布も広がった。この分子量領域におけるRAFTを利用したアクリレートのバルク重合では、重合が良く制御されることが報告されており<sup>27)</sup>、この重合制御性の低下は、ミニエマルジョン重合における何らかの副反応が要因であると推定されるが、詳細は不明である。

## 4 結論

BAのRAFTを利用したミニエマルジョン重合を行った。低い目標重合度ではよく重合が制御されたものの、高い目標重合度では、新たな核生成により、新粒子の生成、および制御

されない高分子量体が観察された。新たな核生成を抑制するためには、界面活性剤の添加量の低減が最も効果的であった。また、HDの添加量の増量によっても、新たな核生成を抑制することができた。しかし、疎水性の高い開始剤を用いた重合では、新たな核生成を抑制することはできなかった。低いSDS濃度でミニエマルジョン重合を行うことにより、これまでのRAFTを利用したミニエマルジョン重合では報告されていない、分子量分布の比較的狭い ( $M_w/M_n=1.45$ )、 $M_n=170, 770$ という高分子量のポリマーを得ることができた。

## 5 謝辞

本研究はカナダ、Queen's大学、Cunninghamグループで行った研究である。研究推進にあたりご指導いただいたMichael F. Cunningham教授に感謝の意を表す。

## 6 引用文献

- 1) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaire, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993).
- 2) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
- 3) J. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
- 4) J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, J. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998).
- 5) J. Rzaev, J. Penelle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 1691 (2004).
- 6) P. Kwiatkowski, J. Jurczak, J. Pietrasik, W. Jakubowski, L. Mueller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **41**, 1067 (2008).
- 7) T. Arita, Y. Kayama, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Polymer*, **49**, 2426 (2008).
- 8) V. Percec, T. Guliashvili, J. S. Ladislaw, A. Wistrand, A. Stjendahl, M. J. Sienkowska, M. Monteiro, S. Sahoo, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14156 (2006).
- 9) E. Kayahara S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2508 (2009).
- 10) R. W. Simms, M. F. Cunningham, *Macromolecules*, **40**, 860 (2007).
- 11) P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, M. Okubo, *Chem. Rev.*, **108**, 3747 (2008).
- 12) M. F. Cunningham, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 365 (2008).
- 13) H. De Brouwer, J. G. Tsavalas, F. J. Schork, M. J. Monteiro, *Macromolecules*, **33**, 9239 (2000).
- 14) M. J. Monteiro, M. Hodgson, H. De Brouwer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3864 (2000).
- 15) M. J. Monteiro, M. Sjöberg, J. Van Der Vlist, C. M. Gottgens, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4206 (2000).
- 16) L. Vorwerg, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **33**, 6693 (2000).
- 17) M. Lansalot, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, *Macromolecules*, **35**, 7582 (2002).
- 18) L. Yang, Y. Luo, B. Li, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4972 (2005).
- 19) Y. Luo, B. Liu, Z. Wang, J. Gao, L. Bogeng, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 2304 (2007).
- 20) S. F. Saison, M. Save, C. Bui, B. Charleux, S. Magnet, *Macromolecules*, **39**, 8632 (2006).
- 21) R. G. Gilbert, "in Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach", Academic Press (1995) p.298.
- 22) J. Ugelstad, P. C. Mork, K. Kaggerud, T. Ellingsen, A. Berge, *Adv. Colloids Interface Sci.*, **13**, 110 (1980).
- 23) A. G. Ramirez, R. G. Lopez, K. Tauer, *Macromolecules*, **37**, 2738 (2004).
- 24) D. Li, R. A. Hutchinson, *Macromol Symp.*, **243**, 24 (2006).
- 25) W. Wang, R. A. Hutchinson, *Macromol. Symp.*, **289**, 33 (2010).
- 26) R. G. Gilbert, "in Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach", Academic Press (1995) p.60.
- 27) S. Perrier, C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, P. Vana, T. P. Vavis, *Macromolecules*, **35**, 8300 (2002).