

懸濁重合系への逆ヨウ素移動重合 (RITP) の適用

平谷卓之*・孝治慎之助*†・中浜数理*

*キヤノン(株)ナノ材料・分析技術開発センター 東京都大田区下丸子3-30-2 (〒146-8501)

† Corresponding Author, E-mail: koji.shinnosuke@canon.co.jp

(2015年6月3日受付, 2015年9月11日受理)

要 旨

ヨウ素分子 (I_2) を制御剤として用いる制御ラジカル重合法である、逆ヨウ素移動重合 (RITP) を水媒体不均一重合系へ適用した際に、分子量制御性を悪化させる原因となる“ I_2 加水分解反応”を抑制するための二つの方法、水媒体接触前に I_2 をヨウ素化合物へ変換する方法 (方法i)、および、ヨウ化物イオンを水媒体中に含有させる方法 (方法ii) を懸濁重合系へ導入してその効果を検証した。その結果、方法iおよびiiの導入によって、両者の場合ともに分子量制御性の顕著な改善が観られることがわかった。方法iに関しては、 I_2 からヨウ素化合物への変換率が高くなるほど、また方法iiに関しては、ヨウ化物イオンの含有量が多くなるほど、それぞれ分子量制御性が改善される傾向が観られた。

キーワード：制御ラジカル重合、逆ヨウ素移動重合、懸濁重合、高分子粒子

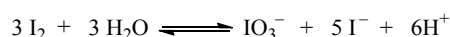
1. 緒 言

電子写真機の現像剤であるトナーをはじめ、高分子粒子の製造方法として、懸濁重合や乳化重合など、水媒体不均一重合が広く適用されている¹⁾。また近年、高分子粒子の物性を制御することを目的として、各種制御ラジカル重合法を水媒体不均一重合系へ適用することにより、構成高分子の分子量を精密に制御する試みが検討されている^{2,3)}。制御ラジカル重合法の中でも、ヨウ素分子 (I_2) を制御剤として用いる「逆ヨウ素移動重合法 (Reverse Iodine Transfer Polymerization; RITP)⁴⁻⁷⁾」は、金属触媒が不要、厳密な重合条件が不要、原料コストが安価、等の工業適用上のメリットを多数有する。図-1a, bに示すように、RITPでは、誘導期 (induction period) において I_2 とラジカル重合開始剤 (以下、開始剤) の分解により生成するラジ

カルとの反応により *in situ* でヨウ素化合物 (A-I) が形成され、その後の重合期 (polymerization period) において、ヨウ素化合物と成長ラジカル (A-M_n·) との交換連鎖反応によりモノマー (M) の重合が進行する。

一方、RITPを水媒体不均一重合系へ適用した場合、スキーム-1に示すような I_2 加水分解反応が併発することに起因して、分子量が式 (1) であらわされる理論分子量 (M_{th}) から大きく外れる、すなわち分子量制御性の悪化が引き起こされる問題があった⁸⁾。

$$M_{th} = (\text{モノマー総量/g}) / (2 \times I_2 \text{添加量/mol}) \times (\text{転化率/\%}) / 100 + \text{A-I分子量} \quad \text{.....(1)}$$

スキーム-1 I_2 加水分解反応

これに関して、P. Lacroix-Desmazesらは、乳化重合系⁹⁾、および懸濁重合系¹⁰⁾において、各種酸化剤を添加し、 I_2 加水分解反応生成物であるヨウ化物イオン (I^-) を酸化して I_2 を再生することによって分子量制御性が改善されることを報告している。しかしながら、彼らの報告した懸濁重合系における方法では、酸性条件が不可欠であるため、酸性条件で可溶化してしまう、一部の無機系分散剤 ($Ca_3(PO_4)_2$ など) を用いた系に適用することができなかった。

そこで本研究では、酸性条件をとまわず、懸濁重合系でRITPの分子量制御性を改善するための方法として、方法i, iiを提案・検討し、その効果を検証した。具体的に、方法iに関しては、 I_2 加水分解反応が水媒体との接触後に起こることを考慮し、水媒体接触前に I_2 をA-Iへ変換することによって、分子量制御性の改善を狙った。また、方法iiについては、 I_2 加水分解反応 (スキーム-1) が可逆的な平衡反応であることに着目し、反応生成物である I^- をあらかじめ水媒体中に含有させることに

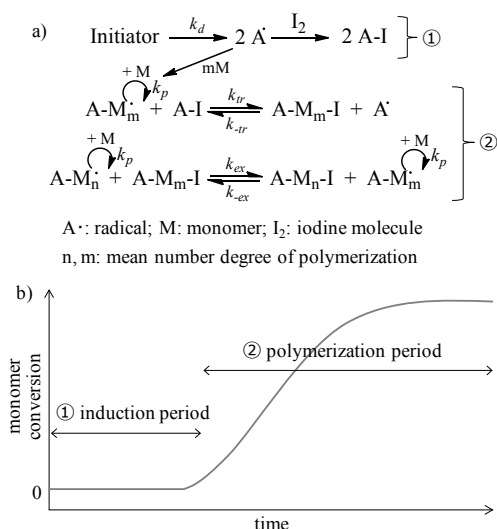


図-1 RITPのメカニズム概要