リビングラジカル重合法によるハイパーブランチポリマー群の設計とナノ機能材料への展開

石 津 浩 二*

Architecture of Hyperbranched Polymers via a Living Radical Polymerization and Development for Functional Nano-Materials

Koji ISHIZU (Department of Organic Materials and Macromolecules, Tokyo Institute of Technology
2-12-1-H-133, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

A novel route to hyperbranched polystyrene (HPS) from 4-vinylbenzyl *N,N*-diethyldithiocarbamate (VBDC) as an inimer by one-pot photopolymerization is presented. This polymerization proceeded by the self-addition living radical mechanism. Statistical branched HPS was prepared by living radical copolymerization of VBDC with styrene under UV irradiation. Hyperbranched poly(ethyl methacrylate) (HPEM) was also prepared by self-addition living radical polymerization from 2-(*N,N*-diethyldithiocarbamyl)ethyl methacrylate (DCEM). These hyperbranched polymers behaved as hard spheres even in a good solvent and formed a single molecule in solution. Moreover, we have established more complex molecular architectures using inimers as starting materials such as star, star-block, alternating hyperbranched, star-hyperbranched copolymers, and reactive microspheres. For application of functional nano-materials, we demonstrated a new class of holographic recording and structural color films constructed by hyperbranched polymers and reactive microspheres, respectively.

Key Words : Hyperbranched Polymer; Living Radical Polymerization; More Complex Molecular Architecture; Hard Sphere; Holographic Recording; Structural Color Materials

1. 緒 言

デンドリマーやハイパーブランチポリマーは多官能性モノマーが三次元的に枝分れを繰り返しながら成長した多分岐高分子である。これら分岐ポリマーはそのトポロジー効果により従来の直鎖状ポリマーとは大きく異なる溶液・固体物性を示す。一般に分岐ポリマーは同一分子量の直鎖状ポリマーと比較して溶液中でコンパクトな構造をとり、広がりや固有粘度、排除体積効果が小さくなるという基本的特徴を有する。本稿では我々の研究成果を中心にリビングラジカル重合法より合成されるハイパーブランチポリマー群に焦点を絞り、その溶液・固体物性から発現される新規なナノ機能材料への最近の展開を概説する。

2. リビングラジカル重合法によるハイパーブランチポリマーの合成

一般にハイパーブランチポリマーは、1分子中に2種類の置換基をもつ AB_x 型分子の自己縮合から合成される。Gunatillake ら¹⁾ のハイパーブランチポリアミドエステル

モノフェニル)ボロン酸の縮合反応による合成をはじめとして、現在までにハイパーブランチポリマーの合成法に関して多数の報告例が提出されている³⁾。

自己縮合型ビニル重合 (self-condensing vinyl polymerization) 方法は Fréchet ら⁴⁾ により 1995 年に初めて提案されたハイパーブランチポリマーの合成法でリビングカチオン重合を採用している。この反応はゲル化や、広い分子量分布を形成するため、これらを抑制すべく原子移動ラジカル重合 (ATRP)⁵⁾、TEMPO 重合⁶⁾ や光誘起リビングラジカル重合系が提案されている。以下に著者らが開発した光誘起ラジカル重合によるハイパーブランチポリマーの合成法について述べる。

光誘起性をもつ *N,N*-diethyldithiocarbamate (DC 基) を

*東京工業大学理工学研究科有機・高分子物質専攻(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)教授。工博。昭和48年、東京工業大学大学院博士課程化学工学専攻退学。同年、同学工学部助手、助教授を経て現在に至る。専門は、高分子合成、高分子ナノテクノロジー。高分子学会関東支部代表会員。

Figure 1 Initiation and propagation steps of self-addition vinyl polymerization of VBDC.

スチレン⁷⁾ やメタクリル酸エチル⁸⁾ などのモノマーに導入したイニマー溶液に紫外線照射することによりハイパーブランチポリマーがリビングラジカル機構で生成される。スチレンイニマー(4-vinylbenzyl *N,N*-diethyldithiocarbamate: VBDC)のハイパーブランチポリマー(HPS)形成反応をFigure 1に示す。UV照射によりイニマーのDC基が開裂し活性なベンジルラジカルと不活性なDCラジカルを生成する。このベンジルラジカルは他のイニマーのビニル基を攻撃して2量体を生成する。この2量体には重合可能なビニル基が1個と開始または成長末端となるDC基が2個存在し、いわゆるAB₂型モノマーと見なすことができる。このような反応を繰り返すことでハイパーブランチポリマーがone-potで合成できる。

3. 分岐度の決定

ハイパーブランチポリマーの分岐度(degree of branching: DB)は内部セグメント密度を反映する重要な物性値で

ある。AB₂型モノマーの自己縮合によるハイパーブランチポリマーの繰り返し単位はデンドリマーのビルディングブロックに相当し、重合度とともに分岐点数も増加する。B官能基の反応の有無からハイパーブランチポリマーの繰り返し単位は、B官能基が両方とも反応したデンドリティックユニット、片方だけ反応したリニアユニット、両方とも未反応のターミナルユニットの三種に分けられる。AB₂型モノマーの重合では分岐度は0~0.5の範囲をとる。

通常は生成物の¹H NMRから静的に算出しているが、この方法は普遍的な決定法ではない。我々はハイパーブランチポリマーの重合速度論から算出する新決定法を提出した^{9, 10)}。DCEMの重合初期段階の反応スキームをFigure 2に示す。ここでは未反応の活性点を大文字(A*, B*)で、反応後活性のなくなったユニットは小文字(a, b)で表している。‘A’は常にビニル基を意味している。また線状部、分岐部になる成長速度定数をそれぞれ k_p^A , k_p^B と定義してある。一方、Müllerら¹¹⁾は k_p^A/k_p^B をパラメーターに

Figure 2 Schematic illustration of initiation and propagation steps of self-addition vinyl polymerization of DCCEM.

して速度論からDBを理論的に算出している。我々はモデル化合物を用いて k_p^A と k_p^B を速度論から実測し、Müllerの理論にフィッティングしてDBを求めた。紙面の都合上測定方法は割愛するが、詳しくは文献を参照して欲しい。その結果、hyperbranched poly(ethyl methacrylate) (HPEM) および hyperbranched polystyrene (HPS) のDBはそれぞれ0.50および0.39と算出された。ハイパーブランチポリマーのDBは0～0.5の範囲を取ることを考慮すると、特にHPEMは理想的な分岐構造を形成しているといえる。この結果は文献にも述べたが、C-S結合の開裂エネルギーを量子化学計算したトレンドとも一致している。ATRPにより合成したハイパーブランチポリマーHPSのDBは我々の合成したハイパーブランチポリマーより小さい値を示した。¹²⁾ ATRPではC-Br(Cl)を酸化・還元により切断してラジカルを発生させ分岐構造を生成させる過程の k_p^A と k_p^B との速度の差が大きいため、コンパクトな構造体が生成されないことを意味している。

4. 種々の複雑な分岐構造体の設計

スチレンと無水マレイン酸が電子供与体と電子受容体からなる電荷移動錯体を形成し、交互共重合体を生成することはよく知られている。この概念を応用したVBDCと無水マレイン酸の共重合の反応式をFigure 3に示す¹³⁾。この共重合組成曲線から反応性比は $r_1 = 0$, $r_2 = 0.15$ となり、モデル物質であるスチレンと無水マレイン酸の反応性比 ($r_1 = 0.04$, $r_2 = 0$) とほぼ一致している。すなわち電子的ドナーであるVBDCと電子的アクセプターである無水マレイン酸が1:1の錯体を形成し、この単独重合より交互型のハイパーブランチポリマーが生成すると説明できる。現在がん治療用のミサイルドラッグが使用されている¹⁴⁾。これは低分子量のスチレン-無水マレイン酸交互共重合体のがん治療薬であるプロスタグランジンを結合させた後、無水マレイン酸を加水分解させた構造をとっている。ハイパーブランチ共重合体が10 nm程度のナノ粒子であることを考えると、ミサイルの核弾頭にはVBDC/無水マレイ

ン酸の交互ハイパーブランチ構造が有効であると予測される。同様にVBDCと無水マレイミドの共重合においても交互型のハイパーブランチポリマーが合成できる¹⁵⁾。

電荷移動錯体を形成した重合系は通常のビニルモノマーよりも反応速度が極めて高いことが知られている。この重合速度を巧みに利用するとone-potのリビングラジカル重合でスターポリマーが合成できる。Figure 4に示すように、4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン (BMIM) とVBDCおよびメタクリル酸メチル (MMA) を2:2:100のモル比で仕込み、テトラヒドロフラン (THF) 中でのUV照射でスターポリマーを合成した¹⁶⁾。この重合系での初期段階ではBMIMとVBDCの電荷移動錯体形成による交互共重合反応が優先してミクロゲルを生成し、続いてミクロゲル核表面のDC基よりMMAの重合が始まり、スターポリマーがone-potで合成できる。この合成戦略はリビングラジカル機構であるため、種々の化学種を調製できる優れものである。このスターポリマーは腕末端に重合開始可能なDC基をもつので、これを前駆体にグラフト重合を逐次繰り返すことでジブロック・トリブロックの腕からなるスター・ブロック共重合体も簡単に合成できる¹⁷⁾。

イニマーの単独光重合から得られたハイパーブランチポリマーの¹H NMR測定から、粒子表面付近にDC基がほぼ100%残存していることを明らかにしている。この結果は、ハイパーブランチポリマーを高分子開始剤として粒子表面から他のモノマーをグラフト重合すると、ハイパーブランチポリマーをコアとしたスターポリマーが設計できると推察させる。実際にMMA¹⁸⁾、メタクリル酸 *tert*-ブチル (tBA)¹⁹⁾ や、ビニルピロリドン (VP)²⁰⁾ をHPSからグラ

Figure 3 Schematic illustration for alternating hyperbranched copolymers of VBDC and maleic anhydride.

Figure 4 Schematic illustration for one-pot synthesis of star polymers by living radical mechanism.

Figure 5 Schematic illustration of synthesis of core-shell particles by grafting-from approach of photoinduced ATRP.

フト重合させスター型の共重合体を合成した。tBAやVPをグラフトさせた共重合体はそれぞれメタノールおよび水に溶解した(グラフト鎖の溶解性に依存)。つまりハイパーブランチ粒子表面にグラフト鎖をもたすことにより、粒子の溶解性を容易に制御することができる。

またVBDC, divinylbenzene(DVB), スチレンの混合物をUV照射下で乳化重合することで、DC基を表面にもつ反応性ミクロスフェアも合成できる²¹⁾。(Figure 5を参照)さらに、この表面DC基からグラフト重合するとコアシェル型ミクロスフェアが合成できる。このようにイニマーを前駆体とした合成戦略を採用することにより、種々の複雑な分岐構造体の設計が可能となった。

5. 溶液・固体物性

前節で述べたようにイニマーとモノマーを共重合することにより、ハイパーブランチポリマーの構造特性を制御することができる。ここでは例としてイニマーDCEMとメタクリル酸エチルの共重合体の結果を示す²²⁾。この重合系は反応性比 $r_1 = 0.95$, $r_2 = 0.68$ であるためほぼ理想的に重合が進行する。仕込みイニマーとモノマーの比を10–100 mol%と変化させて重合して得られた共重合体の希薄溶液特性をTable 1に示す。ここでHMXはDCEMをX mol%仕込んだサンプルを表している。仕込みイニマーの比が増加するにつれ、内部セグメント密度の指標である R_g/R_h (R_g : 慣性半径, R_h : 流体力学的半径)値が剛体球粒子の値($\sqrt{3/5}$)に接近している。すなわち、イニマーとモノマーの仕込み比により分岐間鎖長を制御することができ、仕込みモノマー組成の多い場合は分岐間鎖長が長くなるためにスターポリマーに類似したsoft sphereとしての性質を

示し、仕込みイニマー組成の多い場合は分岐間鎖長が短くコンパクトな形状をとるため剛体球に近い性質を示すと説明できる。

この挙動は良溶媒中でのハイパーブランチポリマーの分子形態の異方性や分子間相互作用に関する動的光散乱(DLS)の情報からも理解できる。用いたサンプルは比較的分岐密度の低いHM10と分岐密度の高いHM60である²²⁾。

Figure 6は2-ブタノン中、これらのサンプルに関する $\Gamma_e q^{-2}$ と散乱ベクトル q との関係を示したものである。一般に拡散係数 $D(C)$ は

$$D(C) = \Gamma_e q^{-2} \theta \rightarrow 0 \quad (\Gamma_e: \text{decay rate (first cumulant)}, \theta: \text{scattering angle}) \quad (1)$$

で与えられる。 $qR_h < 1$ の条件で、分子の形態に何らかの異方性があれば角度依存性が現れることが知られている。グラフからHM10, HM60両方とも $\Gamma_e q^{-2}$ 値はほぼ一定であることがわかる。このことからハイパーブランチポリマーは希薄溶液中で、分子形態に異方性がなく球状の形態をとっていると考えられる。Figure 7は同サンプルに関する拡散係数 $D(C)$ とポリマー濃度 C との関係を示している(散乱角; 90°)。グラフからわかるように、 $D(C)$ はこの濃

Table 1 Characterization and dilute-solution properties of DCEM/ethyl methacrylate hyperbranched copolymers

No.	$10^{-4} M_w^a$	M_w/M_n^a	$[\eta]^b$ (mL g ⁻¹)	g^c	R_h^d (nm)	R_g^e (nm)	R_g/R_h
HM12	8.97	2.21	18.89	0.81	7.1	6.8	0.96
HM13	8.51	2.08	15.66	0.71	6.9	6.2	0.90
HM14	8.83	1.98	16.56	0.72	7.0	5.9	0.84
HM16	9.58	2.23	13.08	0.54	6.7	5.3	0.79

^a Determined by gel permeation chromatography equipped with small-angle X-ray scattering (LLALS-GPC) in THF at 38 °C.

^b Intrinsic viscosities were measured in 2-butanone at 23 °C.

^c Branching factor $g' = [\eta]/[\eta]_L$; L indicates linear polymer having the same molecular weight.

^d Determined by dynamic light scattering (DLS) in 2-butanone at 23 °C.

^e Determined by Guinier's plots on small-angle X-ray scattering (SAXS) in 2-butanone.

Figure 6 Angular dependence $\Gamma_e q^{-2}$ vs q for hyperbranched copolymers HM10 and HM60.

Figure 7 Plot of translational diffusion coefficient $D(C)$ of hyper-branched copolymers HM 10 and HM60 against polymer concentration C .

Figure 8 Double logarithmic plot of radius of gyration R_g against molecular weight M for hyperbranched polymers: closed circle: HPS, closed square: HPEM.

度範囲 ($4\text{--}14 \text{ g L}^{-1}$) で一定値をとっている。すなわちハイパーブランチポリマーは分子間相互作用や凝集挙動が起こることなく、単分子挙動 (single nanomolecule) をとると結論できた。分子がコンパクトな構造のためセグメント密度が良溶媒中でも非常に高いことが示唆される。

ところで、デンドリマーでは分子量 M と R_g の間に次式のスケーリング則が成立する。

$$R_g = kM^\nu \quad (2)$$

指数 ν 値は de Gennes と Harvet²³⁾ および Murat と Grest²⁴⁾ により求められており、それぞれ $0.2\sim 0.3$ また 0.33 と報告されている。そこで我々の合成したハイパーブランチポリマー HPS および HPEM を R_g と M の両対数プロットから解析してみた。Figure 8 にスケーリングの結果を示す²⁵⁾。HPS および HPEM とともに直線上にプロットされ、その傾きは 0.33 と算出された。この値は前述したデンドリマーの値にほぼ等しく、ハイパーブランチポリマーはデンドリマーと同様に球状の形態をとっていることが改めて示された。

Figure 9 Chemical structures of methacrylate monomers as photopolymers: (a) 2-methylacrylic acid 2-[2-(2-methylacryloyloxy)ethylsulfanyl]benzylsulfanyl-ethyl ester (UV3000) and (b) 3-(2-methylacryloyloxymethyl)octahydro-4,7-methanoiden-5-ylmethyl ester (UV2000).

6. ナノ機能材料への展開

ここではハイパーブランチポリマー特有の物性を反映したナノ機能材料への応用例を紹介する。まずホログラフィーへの応用から紹介しよう^{26, 27)}。ホログラフィーの基本的概念は、光などの波動場の波面の様子を記録し再生するというものである。例えば、光に照らされた物体からの反射波の波面の形や進行方向を再現することができれば、あたかもそこに物体が存在するように見えるわけである。その情報を記録する材料をホログラム (hologram) といい、ホログラムを記録しその情報を再生する技術を総称してホログラフィー (holography) という。

情報が記録された材料に対して、参照光と同じ波長の光を同じ角度で入射させると (この光は読み出し光と呼ばれる)、干渉縞が回折格子 (または回折格子が複雑に記録された材料) のごとく作用し、読み出し光が回折され、物体光と同じ振幅・位相の光波が再現される。

前節で述べたようにハイパーブランチポリマーは溶液中では剛体球の振る舞いをする。したがってゲルネットワーク中であっても、絡み合いなどのレプテーションが起こらず、その拡散速度は速いものと予測される。またその粒径サイズは 10 nm 程度のナノ粒子である。ハイパーブランチポリマーの高分子性が発現する、このナノ物性がホログラフィー応用への着想の源である。HPS および HPEM はいずれも表面に DC 基をもつので光重合下ではラジカルを発生してしまう。そこで、連鎖移動剤水素化トリブチルスズ (Bu_3SnH) を DC 基とモル等量加え、UV 照射を行い DC 基を還元して無活性なハイパーブランチポリマーとした。ホログラム記録用光重合モノマーとして採用した UV3000 と UV2000 の化学構造式を Figure 9 に示す。ハイパーブランチポリマーとの屈折率 n を考慮して HPS ($n = 1.61$) / UV2000 ($n = 1.53$) と HPEM ($n = 1.51$) / UV3000 ($n = 1.59$) の組み合わせで、光開始剤 titanocene (Irgacure 784, Ciba)

Figure 10 Temporal evolution of refractive index modulation Δn for the HPEM/UV3000 sample (solid curve) and HPS/UV2000 sample (dotted curve).

を用いて重合した。ハイパーブランチポリマーは予想通りそれぞれのモノマーに均一に溶解した。記録時には波長 532 nm の Nd: YVO₄ レーザを用いた。まず偏光板で直線偏光にした後に $\lambda/2$ 板および偏光板で強度調整を行う。次にハーフミラーでビームを分割し、任意の角度 θ で照射してサンプル面で干渉させ透過型のホログラムを記録した。なお格子間隔は $1\mu\text{m}$ で記録している。ホログラム形成の動特性は使用した開始剤に光感度のない波長 633 nm のレーザを読み出し光として用いた。

Figure 10 に HPS/UV2000 と HPEM/UV3000 サンプルに対する記録光強度 100 mW cm^{-2} での屈折率変調 (Δn) 動特性を示す。ここで Δn は回折効率の読み出し入射角度依存性の測定値を Kogelnik の式²⁸⁾ でフィッティングすることで推定した実効膜厚を用いて算出している。その結果、HPS/UV2000, HPEM/UV3000 サンプルともにホログラム記録が可能な屈折率変調を示し、HPEM/UV3000 は $\Delta n = 8 \times 10^{-3}$ と高い性能を有している。干渉縞の明部では UV2000 もしくは UV3000 サンプルが重合してポリマー rich 相となり、暗部では拡散・相分離した HPS もしくは HPEM のハイパーブランチポリマー rich 相となるため、明部と暗部で屈折率差が生じてホログラム材料として書き込みができるということになる。両サンプルとも 100 秒以内で相分離は完了しており、 Δn を最大にするハイパーブランチポリマーの体積濃度には最適値 (34 vol%) が存在した。Figure 11a は HPS/UV2000 サンプルの断面像の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示したもので、黒い部分が RuO₄ で染色した HPS ドメインである。ホログラム記録を行った格子間隔: $1\mu\text{m}$ で HPS 集合体のストライプが形成されている。また Figure 11b は HPEM/UV3000 サンプルの原子間力顕微鏡 (AFM) 観察結果を示したものであり、同様に $1\mu\text{m}$ の間隔で凹凸の帯が存在している。へこんでいる部分が重合収縮による UV3000 rich 相であると推察される。

次は反応性ミクロスフェアから調製したコア-シェル型ミクロスフェア²¹⁾の構造色材料への応用を簡単に述べる。

Figure 11 Morphologies of holographic films : (a) TEM photograph of the HPS/UV2000 and (b) AFM photograph of the HPEM/UV3000 sample.

粒子サイズ $100 \sim 300\mu\text{m}$ のミクロスフェアを MMA に分散させると、粒子サイズの増加とともに青-緑-赤の発色が観察された。これは微粒子が体心立方格子 (BCC) の結晶構造をとり、Bragg の反射・回折により構造色を発現したと説明できる。シェル部は PMMA グラフト鎖で、かつその末端には DC 基があるため、UV 照射下でグラフト重合しても連続相となる PMMA との相溶性がよく構造色をフィルムにそのまま保存できる。これはナノサイズの物性ではないが、反応性ミクロスフェアのうまい光学材料作製法といえる。

また HPS からアクリル酸 *tert*-ブチルをグラフトさせるとスター型の分岐構造体 that 得られることも述べた。これを加水分解すると HPS コア/グラフト鎖ポリアクリル酸 (PAA) の amphiphilic な構造体に誘導でき、ナノパターンニング材料への展開が可能となる¹⁹⁾。対称ポリスチレン-*block*-ポリ 2-ビニルピリジン (PS-*block*-P2VP) のキャスト膜は交互ラメラのミクロ相分離構造を発現する。ドメインは水平に配向するので膜面に垂直方向からダイヤモンドカッターで薄膜を切り出し、P2VP 部をジハライドで 4 級化橋かけ固定する。これを支持膜として、上述したスター・ハイパーブランチポリマーの水溶液を滴下し、水洗の操作を施す。処理後の膜の TEM および AFM 写真観察から、ハイパーブランチポリマーの微粒子が P2VP 相に配列

していることがわかった。これは4級化P2VPとPAAグラフト鎖との静電的相互作用により、ハイパーブランチポリマーのナノパターンが形成されたと説明できた。

7. お わ り に

イニマーのリビングラジカル重合を巧みに駆使すると、様々な分岐ポリマー群が簡単に合成できることを紹介した。これらをナノ・マイクロ材料に展開するには、個々の高分子が発現する溶液・固体の‘高分子性’をよく理解しておくことが肝要となる。またサイズにみあうデバイス作製には、電子・医用・光学・分離などの先端分野に広くアンテナをはっておく必要もある。合成から材料設計までの一連の流れを完成させるには、一研究室ではなかなか達成しづらい世の中になってきていると最近痛感する次第である。クリントン前大統領が言い出す以前から高分子のナノテクノロジーはあったわけで、いかにも‘ナノ’らしい高分子研究を境界領域の研究者を交えてやってみたいものである。

謝辞

この研究の一部は独立行政法人日本学術振興会科学研究費補助金(課題番号: 19550119)の援助と日産化学工業(株)かつ電気通信大学との共同研究で成果を得たものである。ここにお礼を申し上げる次第である。

References

- 1) Gunatillake, P. A.; Odian, G.; Tomalia, D. A.: *Macromolecules*, **21**, 1556 (1988)
- 2) Kim, Y. H.; Webster, O. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4592 (1990)
- 3) Aoi, K.; Kakimoto, M. Eds.: “Dendrotic Koubunnshi”, NTS, Tokyo (2005)
- 4) Fréchet, J. M. J.; Henmi, M.; Gitsov, I.; Aoshima, S.; Leduc, M. R.; Grubbs, R. B.: *Science*, **269**, 1080 (1995)
- 5) Matyjaszewski, K.; Wang, J.-S.: *Macromolecule*, **28**, 7901 (1995)
- 6) Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J.; Grubbs, R. B.; Dao, J.: *J. Am.*

Chem. Soc., **117**, 10763 (1995)

- 7) Ishizu, K.; Mori, A.: *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 665 (2002)
- 8) Ishizu, K.; Shibuya, T.; Mori, A.: *Polym. Int.*, **51**, 424 (2002)
- 9) Ishizu, K.; Shibuya, T.; Kawauchi, S.: *Macromolecules*, **36**, 3505 (2003)
- 10) Ishizu, K.; Ohta, Y.; Kawauchi, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1810 (2005)
- 11) Yan, D.; Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, **30**, 7042 (1997)
- 12) Gaynor, S. G.; Edelman, S.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecule*, **29**, 1079 (1996)
- 13) Ishizu, K.; Mori, A.; Shibuya, T.: *Polymer*, **42**, 7911 (2001)
- 14) Sawa, T.; Maeda, H.: *Koubunshi*, **49**, 117 (2000)
- 15) Ishizu, K.; Takashimizu, C.; Shibuya, T.; Uchida, S.: *Polym. Int.*, **52**, 1010 (2003)
- 16) Ishizu, K.; Park, J.; Shibuya, T.; Sogabe, A.: *Macromolecules*, **36**, 2990 (2003)
- 17) Ishizu, K.; Ochi, K.: *Macromolecules*, **39**, 3238 (2006)
- 18) Ishizu, K.; Ochi, K.; Furukawa, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3340 (2006)
- 19) Ishizu, K.; Ochi, K.; Uchida, S.; Odoi, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 4206 (2006)
- 20) Ishizu, K.; Mori, A.: *Polym. Int.*, **51**, 50 (2002)
- 21) Ishizu, K.; Kobayakawa, N.; Takano, S.; Tokuno, Y.; Ozawa, M.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **45**, 1771 (2007)
- 22) Ishizu, K.; Shibuya, T.; Park, J.; Uchida, S.: *Polym. Int.*, **53**, 259 (2004)
- 23) de Gennes, P.-G.; Harvet, H.: *J. Phys. Lett.*, **44**, L351 (1983)
- 24) Murat, M.; Grest, G. S.: *Macromolecules*, **29**, 1278 (1996)
- 25) Ishizu, K.; Kojima, T.; Ohta, Y.; Shibuya, T.: *J. Colloid Interface Sci.*, **272**, 76 (2004)
- 26) Tomita, Y.; Furushima, K.; Ochi, K.; Ishizu, K.; Tanaka, A.; Ozawa, M.; Hidaka, M.; Chikama, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 071103-1 (2006)
- 27) Ishizu, K.; Ochi, K.; Tomita, Y.; Furushima, K.; Odoi, K.: *Designed Monomers Polym.*, **9**, 403 (2006)
- 28) Kogelnik, H.: *Bell Syst. Tech. J.*, **48**, 2909 (1969)

日本語表記参考文献

- 3) 青井啓悟, 柿本雅明監修: デンドロティック高分子, NTS, 東京 (2005)
- 14) 澤智裕, 前田浩: 高分子 **49**, 117 (2000)

*

*

*

*

*