星型ポリマー，グラフトポリマー

Star Polymers, Graft Polymers

川口正剛 豊橋技術科学大学物質工学系
Seigo KAWAGUCHI

星型ポリマーやグラフトポリマーは枝分かれ高分子の範疇に属するので、分岐分子鎖の高分子の性質に及ぼす効果等の格好の研究ターゲットとなってきたが、両者はそれぞれ独自の研究分野へと発展している。本稿では、グラフトポリマーに焦点を絞る、分岐高分子の特性化と自己組織化をキーワードとして最近の研究成果を紹介する。

①——はじめに

高分子物質が示す性質は、モノマーの種類や立体規則性のような局所的因子に加えて、平均分子量や分子量分布、枝分かれ、ブロック性等の大局的幾何学的因子にも強く支配される。星型ポリマーおよびグラフトポリマーは枝分かれ高分子の範疇に属するので、分岐分子鎖の分子量や分岐数および分布が高分子の性質にどのような影響を及ぼすのかといった問題に対する格好の研究ターゲットとなってきたが、ここ10年間、両者はそれぞれ独自の研究分野へと発展している。

よく定義された（腕の分子量と腕数が既知）モデル星型ポリマー（図1(a)）は、リビング重合を用いて比較的容易に合成できるので、物性と理論との比較において著しい進歩が成し遂げられている¹⁾。最近では、種々の新規な星型ブロック共重合体の合成（図1(b)(c)）に関する報告例が多くなっており、線状ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造に比べて、非線状ブロック共重合体がどのようなマイクロ相分離構造を形成するのかという、新たな高次構造の創製と制御に関する研究に関心が集まっている^{2),3)}。

これに対して、モデルグラフトポリマー（図2）は、よ

り煩雑な合成ステップを経由してはじめて合成可能となる。一般的にグラフトポリマーと称しているものは残念ながら、明確な分子構造とは言い難く、研究も表面改質やポリマーブレンドにおける新しい相溶化剤の開発等、むしろ実用的、定性的研究がその大半を占めるに至っている。グラフトポリマーの基礎研究は星型ポリマーと比較していまだ著しく発展途上にあるといわざるをえないが、最近、この分野に新しい展開が見受けられる。

本稿では、グラフトポリマーに焦点を絞る、分岐高分子において最も大切な特性化の問題と、重要な機能の一つである自己組織化をキーワードとして、最近の研究の発展を紹介したい。なお、近年活発に研究が行われている星型ブロック共重合体については総説がある^{4),5)}。また、分岐高分子の溶液論は重要な問題であるが、本号で別に論じられているので、本稿では特に触れないことをあらかじめ断っておく。

②——モデルグラフトポリマーの合成、特性化、組織化

グラフト共重合体の合成は、基本的に、(1) 幹高分子から枝モノマーを重合させる (graft-from)、(2) 幹高分子と枝高分子を結合させる (graft-onto)、(3) 幹モノマーを枝高分子と共重合させる (graft-through、マクロモノマー

法) の3つの方法に大別できる。従来の膨大なグラフト高分子の合成は主としてラジカル重合を用いた(1)の方法によるものであるが、近年、構造制御されたモデルグラフト高分子の合成と特性化、およびマイクロ相分離構造についての報告例があり、新たな展開を見せている。Gidoら⁶⁾は、アニオンリビング重合とシラン結合剤をうまく利用して、ポリイソ

図1 代表的なモデル星型(a)および星型共重合体(b)(c)の模式図

図2 モデルグラフト共重合体の模式図

ブレン (I) とポリスチレン (S) からなるモデルグラフト高分子、 S_2IS_2 (H 型) (図 2(a)) と $(SI)I(SI)$ (π 型) (図 2(b)) を合成し、そのミクロ相分離構造について報告している。一方、瀬ら^{7),8)}は、アニオン重合を駆使して (1) あるいは (2) の方法を用いてモデルブロックグラフト高分子 (図 2(c)) の合成と詳細な特性化、およびブロックグラフト高分子がつくるミクロ相分離構造の体積組成依存性が線状のブロック高分子のものと異なることを見だしている。今後のこの分野の研究の進展が期待される。

上記 3 法のうちで、マクロモノマー法を用いたグラフト高分子の合成法は最も効果的で汎用性の高い方法であることは自明であり、多くの研究例がある。マクロモノマーの合成と物性に関する最新の総説が伊藤ら^{9),10)}によってまとめられている。マクロモノマー法の最大の利点は、少なくとも枝成分がよく定義されたグラフト高分子を容易に合成できるという点にはかならないが、通常のラジカル共重合で合成したグラフトポリマーは、組成不均一性の問題が避けられず、事実、通常の共重合体よりも大きな組成不均一性を有することが理論と実験で確かめられている^{11)~13)}。

古くから、マクロモノマーのリビング重合には大きな関心が寄せられて来たが、最近、Sogah ら¹⁴⁾の *Orthogonal* 開始剤を用いる方法、Gnanou ら¹⁵⁾の開環メタセシス重合法、瀬ら¹⁶⁾の α -メチルスチレンの平衡重合を利用した方法、またはリビングラジカル (共) 重合法^{17),18)}に関するものが報告されている。また、畑田ら¹⁹⁾は均一ポリメタクリル酸メチル (PMMA) マクロモノマーの重合で合成した星型高分子をさらに分別して均一星型高分子を単離し、物性評価を行っている。近い将来、マクロモノマー法を用いて主鎖、側鎖、そして連鎖までも制御されたグラフトポリマーが設計・合成できる日が来るものと期待され、グラフトポリマーの基礎物性研究の進展に夢が膨らむ。

グラフトポリマーが選択溶媒中で形成する集合体は、線状のジブロック共重合体よりもはるかに複雑で、多種、多様な自己組織化構造をとるものと予想されていた。野瀬ら²⁰⁾は、分子量分布の狭い PMMA にポリスチ

リルアニオン (Pst) をグラフトさせることによって合成した PMMA-*graft*-Pst の選択溶媒中における組織化構造を光散乱を用いて詳細に調べ、花びら状ミセルがつながった 1 分子ミセルおよび多分子ミセルの組織化構造のモデル図を提出している。グラフト高分子の新しい機

能発現の設計指針を示唆するものとして特筆される。

グラフト高分子の範疇を自己組織化の機能発現を意識して設計した疎水化変性水溶性高分子まで広げると、近年多数の報文が報告されている^{21),22)}。この分野の研究の活発さが伺われるが、用いられた試料の特性化が必ずしも十分でない場合があり、注意が必要であろう。

グラフト高分子を用いた表面機能化に関しても新しい試みがなされている。Mayes ら²³⁾はポリエチレンオキシドマクロモノマーとメタクリル酸メチル (MMA) からなるグラフト高分子を PMMA に添加して PMMA 表面の親水性化の要因を、中性子反射率および SANS 等を用いて特性解析を行い、エントロピー支配に基づくグラフト鎖の表面濃縮現象によって詳細に議論を行っている。今後の表面機能化の発展に寄与する研究である。

固体表面上に均一なブラシ状の高分子をつくることはさまざまな工学分野で興味をもたれている。従来は、ブロック共重合体を選択的に吸着させる方法や末端に官能基を有するポリマーを化学的にグラフトさせる方法が多く用いられてきたが、均一なポリマーを欠陥なく固定することは困難であった。最近、修飾した金表面から 2-オキサゾリンをリビング重合し、均一な自己組織化単分子層の形成と特性化に関する報告例があり²⁴⁾、固体表面上へブラシ状高分子を創製させるグラフト方法として期待される。

③——ポリマクロモノマー

マクロモノマーを連鎖重合すると、主鎖の炭素原子の 1 つおきに高分子が規則的にグラフトした、極めて枝密度の高い長鎖分岐ポリマーを得ることができる。くし型高分子の先駆的研究は、今からおよそ 30 年前の研究²⁵⁾までさかのぼるが、ここ 10 年間、ポリマクロモノマーの性質に関して著しい進歩が成し遂げられている。塚原ら²⁶⁾は、マクロモノマーの単独重合条件を詳細に検討し、成長反応速度の低下を重合停止速度の低下によって補い、高重合度のポリマクロモノマーが合成できることを示した。また、伊藤ら²⁷⁾は PEO マクロモノマーが水中で形成するミセルを利用した組織化重合の速度論を ESR によって明らかにするとともに、非常に大きな重

合度のポリマクロモノマーを合成した。これらは成書^{28), 29)}に詳しく紹介されている。特筆されることは、ポリマクロモノマーは溶液中で半屈曲性の高分子として振る舞い^{30), 31)}、その結果、濃厚溶液およびバルク中で液晶形成する³²⁾。また、対応する線状の高分子との相溶性の低下、ガラス転移点について塚原らによって詳しく調べられている²⁹⁾。ポリマクロモノマーは一般的に機械的強度が弱い。その理由として、ポリマクロモノマーが比較的孤立した鎖として存在していることが SAXS 測定および AFM 測定によって明らかにされている^{33)~35)}。

ブロックマクロモノマーの合成と重合に関する研究例も最近報告されている³⁶⁾。生成する多分岐または星型ブロック共重合体では、コア-シェル型の分子形態に基づく秩序構造形成が石津ら³⁷⁾によって観察されている。長いアルキル鎖を有するモノデンドリティック扇型モノマーの単独重合体が重合度の増加とともに球状粒子から棒状高分子へ変化するということが Percec ら³⁸⁾によって示されている。この研究は、ポリマクロモノマーとの対比はもちろんのこと、高分子設計の1つの指針を与えるもので、今後、この種の研究が増えるものと考えられる。

④——非（選択）溶媒中での重合（高分子微粒子）

これまでの高分子合成は主として均一媒体中（生成高分子に対して良溶媒）で行われるのが一般的であるが、非溶媒中での重合は、重合の進行に伴って不溶の不安定な微粒子が析出-合体を繰り返し、やがて塊となって沈降する。ところが重合系に適当な分散安定化剤（電荷や高分子）を加えると微粒子間の合体が抑制され、分散安定な高分子微粒子（ラテックス粒子、ミクロスフェア）が得られる³⁹⁾。環境問題を考えると、この重合法の重要性が再認識されるところであるが、最近、両親媒性マクロモノマーを用いた例^{40), 41)}が非常に多く見られ、新たな展開を見せているので、ここでは粒子径制御の一般の原理を少し詳しく紹介して、この分野の現状と問題点を展望する。なお、マクロモノマーを用いた高分子微粒子合成に関しては総説^{10), 42)}にまわっている。

Paine⁴³⁾は、アルコール中ポリ(N-ビニルピロリドン) (PVP) の存在下におけるスチレンの分散重合を、連鎖移動によるグラフト共重合体の生成と、PVP による立体安定化で定量的な説明を試みている。この重合を、少量の媒体に易溶性のマクロモノマーの存在下に、媒体に不溶性のポリマーを生じる大量のモノマーを（共）重合させるとき、一般に次の過程によって立体安定化微粒子が生成し、成長する。(1) 重合前は、モノマー、マクロモノ

マー、開始剤は媒体に可溶で、均一な溶液を形成している。(2) 開始剤の分解とともに、連続相にポリマーおよびグラフト共重合体が生成するが、(3) これらのポリマーは媒体に不溶のため、速やかに凝集して不安定な微粒子となる。(4) 微粒子の合体とともに、粒子表面上のグラフト鎖の相対密度が増加し、やがて粒子表面はグラフト鎖で覆われ立体安定化微粒子が形成する。(5) 立体安定化微粒子間では合体は起こらず、連続相に生成する不安定ポリマー微粒子を速やかに補足するか、粒子内に吸蔵したモノマーの（共）重合によって、成長する。立体安定化粒子の形成後は、微粒子の数は一定に保たれる。上記の過程の基で、簡単なモデルを用いて理論式を導くと、最終的に粒子半径 R は次式で与えられる⁴⁴⁾。

$$R = \theta^{1/3} \left(\frac{3W_0}{\rho N_A} \right)^{2/3} \left(\frac{M_D r_1}{W_{D_0} S_{crit}} \right)^{1/2} \left(\frac{0.386 k_2}{4\pi k_p} \right)^{1/6} \times \left(\frac{k_i}{2k_d f [I]_0} \right)^{1/12}$$

ここで、 W_0 , W_{D_0} , M_D , $[I]_0$ は仕込みのモノマー、マクロモノマー重量、マクロモノマー分子量および開始剤濃度で、 k_2 , k_p , k_i , k_d , f , r_1 は、同じ径の微粒子間の拡散律速凝集速度、成長速度、停止速度および開始剤分解速度定数、開始剤効率、モノマー反応性比である。また、 ρ および N_A は密度、アボガドロ定数そして S_{crit} は微粒子表面を覆うマクロモノマーの最大断面積である。上式は、仕込み組成によって、粒子径を設計・合成するための普遍的理論であり、実際、メタノール-水系でスチレンやブチルメタクリレートの重合が上式によって定量的に示されている^{44), 45)}。

分散重合で得られる微粒子は、その表面にグラフト高分子が吸着しており、流体力学的には毛のはえた粒子になる。このようなグラフト高分子は、グラフト間距離がその回転半径よりもかなり大きい場合には、ランダムコイルの形態をとり、グラフト間距離がその回転半径ぐらゐまで短くなるとブラシの形態をとることが理論的に予想されている^{46), 47)}。マクロモノマーを用いる微粒子合成では、分子量のそろったブラシ高分子をラテックス表面

図3 マッシュルーム-ブラシ転移の概念図

上につくることが可能で、事実、平均グラフト間距離がグラフト鎖の回転半径まで近づくと、グラフト鎖がマッシュルーム型からブラシ型へ転移することが報告された(図3)⁴⁸⁾。マクロモノマーを用いた系は、グラフト共重合体の固体表面への吸着の問題における格好のモデルとなり、今後ブラシ吸着鎖の形態解明に多く利用されることを期待したい。

⑤—おわりに

星型およびグラフトポリマーは非常に幅広い分野を含んでいるが、物性研究者の立場からグラフトポリマーに関する最近の合成、物性両面の現状をKeyとなる文献を紹介しながら展望してみた。グラフトポリマーに関しては、特性化それ自身が非常に難解な問題を含んでいるため、いまだ未開拓の領域である。この分野の今後の発展には合成・物性両面からの複合的アプローチが必須であろう。星型ポリマーの特性化、溶液物性については排除体積の問題も含めて一応の解答が得られており、今後、流体力学的相互作用も含めて、より詳細な定量的研究が行われていくであろう。また、ブロック共重合体がつくるミセルは星型高分子に似ているが、高分子電解質鎖を有するブロック共重合体ミセルに関して最近大きな関心が寄せられている⁴⁹⁾。グラフト高分子を用いた非溶媒、選択溶媒中での高分子微粒子合成は、高分子溶液論、界面およびコロイド化学の基礎的興味を多く含んでおり、マクロモノマー法は一つのモデル系を与えてくれる。

文 献

- 1) J. Roovers, *et al.*: *Macromolecules*, **26**, 4324 (1993), M. Okumoto, *et al.*: *ibid.*, **30**, 7493 (1997)
- 2) Y. Matsushita, *et al.*: *Macromolecules*, **16**, 10 (1983)
- 3) Y. Mogi, *et al.*: *Macromolecules*, **27**, 6755 (1994)
- 4) 瀬 和則: *高分子加工*, **47**, 15 (1998)
- 5) 高野敦志, 五十野善信: *高分子加工*, **47**, 8 (1998)
- 6) S. P. Gido, *et al.*: *Macromolecules*, **29**, 7022 (1996)
- 7) K. Se, *et al.*: *Macromolecules*, **30**, 1570 (1997)
- 8) K. Se, *et al.*: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, (1998) in press
- 9) K. Ito: *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 581 (1998)
- 10) K. Ito, S. Kawaguchi: *Adv. Polym. Sci.*, (1999), in press
- 11) S. Teramachi, *et al.*: *Macromolecules*, **28**, 6183 (1995)
- 12) J. Stejskal, P. Kratochvil: *Macromolecules*, **20**, 2624 (1987)
- 13) A. Kikuchi, T. Nose: *Polymer*, **36**, 2781 (1995)
- 14) R. D. Puts, D. Y. Sogah: *Macromolecules*, **30**, 7050 (1997)
- 15) V. Heroguez, F. Gnanou, M. Fontanille: *Macromolecules*, **30**, 4791 (1997)
- 16) 寺本正和, 瀬 和則: *高分子論文集*, **54**, 930 (1997)
- 17) C. J. Hawker, *et al.*: *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 155 (1997)

- 18) Y. Wang, J. Huang: *Macromolecules*, **31**, 4057 (1998)
- 19) 畑田耕一, 北山辰樹, 右手浩一, 西浦崇文: *高分子論文集*, **54**, 661 (1997)
- 20) A. Kikuchi, T. Nose: *Macromolecules*, **30**, 896 (1997)
- 21) 森島洋太郎: *高分子*, **46**, 128 (1997)
- 22) 田中文彦: *表面*, **34**, 49 (1996)
- 23) D. G. Walton, *et al.*: *Macromolecules*, **30**, 6947 (1997)
- 24) A. Ulman, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 243 (1998)
- 25) I. Noda, *et al.*: *Macromolecules*, **3**, 795 (1970)
- 26) Y. Tsukahara, *et al.*: *Macromolecules*, **23**, 5201 (1990)
- 27) K. Ito, *et al.*: *Macromolecules*, **24**, 2348 (1991), E. Nomura, K. Ito, A. Kajiwar, M. Kamachi: *ibid.*, **30**, 2811 (1997)
- 28) K. Ito: in "Macromolecular Design: Concepts and Practice", Polymer Frontiers International Inc., N. Y. (1994) p. 129
- 29) Y. Tsukahara: in "Macromolecular Design: Concepts and Practice", Polymer Frontiers International Inc., N. Y. (1994) p. 161
- 30) M. Wintermantel, *et al.*: *Macromolecules*, **29**, 978 (1996)
- 31) N. Nemoto, *et al.*: *Macromolecules*, **28**, 3854 (1995)
- 32) 塚原安久: *高分子論文集*, **54**, 843 (1997)
- 33) M. Wintermantel, *et al.*: *Angew. Chem.*, **197**, 1606 (1995)
- 34) S. S. Sheiko, *et al.*: *Langmuir*, **13**, 5368 (1997)
- 35) P. Dziezok, *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2812 (1997)
- 36) Y. Tezuka, *et al.*: *Macromolecules*, **28**, 8251 (1995)
- 37) K. Ishizu, in "Macromolecular Design: Concepts and Practice", Polymer Frontiers International Inc., N. Y., (1994) p. 39
- 38) V. Percec, *et al.*: *Nature*, **391**, 161 (1998)
- 39) R. G. Gibert, "Emulsion Polymerization", Academic Press, CA (1995)
- 40) H. Uyama, *et al.*: *Chem. Lett.*, 261 (1993)
- 41) M. Akashi, *et al.*: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **27**, 3521 (1989)
- 42) 小林四郎, 宇山 浩: *高分子論文集*, **50**, 209 (1993)
- 43) A. J. Paine: *Macromolecules*, **23**, 3109 (1990)
- 44) S. Kawaguchi, *et al.*: *Macromolecules*, **28**, 1159 (1995), M. B. Nugroho, *et al.*: *Macromolecular Reports*, **A32**, 593 (1995)
- 45) J. Liu, *et al.*: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **35**, 3575 (1997), J. Liu, *et al.*: *Polymer*, **39**, 283 (1998)
- 46) S. Alexander: *J. Phys. (Paris)*, **38**, 983 (1977)
- 47) P. G. de Gennes: *Macromolecules*, **13**, 1069 (1980)
- 48) S. Kawaguchi, *et al.*: *Macromolecules*, **29**, 4465 (1996)
- 49) E. B. Zhulina, O. V. Borisov: *Macromolecules*, **29**, 2618 (1996)

川口正剛 豊橋技術科学大学物質工学系(441-8580 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1-1)助手、工博
1985年豊橋技術科学大学工学部物質工学系卒、1988年豊橋技術科学大学大学院博士課程中退、同年大教務職員、1991年より現職。1993~94年カナダトロント大学博士研究員。専門は高分子溶液物性。〈趣味〉テニス、将棋、音楽鑑賞