ラジカル重合による分岐ポリマー

平野 朋広・佐藤 恒之

ラジカル重合による高分岐ポリマーの合成でまず思い浮かぶのは、イニマーの重合である¹⁾。イニマーとは開始剤としてはたらく官能基をもったビニルモノマーで、 AB_2 タイプモノマーとして見なすことができる（官能基がA、ビニル基が B_2 ）。しかし、このようなモノマーを合成することは容易でなく、またその種類も限られてしまう。

通常、ジビニルモノマーを含む系のラジカル重合を行うと、架橋反応が進行し、不溶・不融のポリマーが生成する。この場合、生成架橋ポリマーの分子量は無限大として取り扱われる。一方、ラジカル重合で得られるポリマーの分子量は開始剤濃度とともに減少することが知られている。そこで筆者らは、高濃度の開始剤を用いてジビニルモノマーのラジカル重合を行い、溶媒に可溶な高分岐ポリマーが簡単に合成できることを見いだした^{2)~4)}。

生成ポリマーには開始反応および一次ラジカル停止反応によって、多数の開始剤断片が末端基として組み込まれる。たとえば、ジビニルベンゼン(DVB) ($[DVB]_0=0.20$ mol/L) のラジカル重合を多量の2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル(MAIB) ($[MAIB]_0=0.50$ mol/L) 存在下、ベンゼン中80℃で2時間行くと、DVB単位46 mol%、MAIB断片54 mol%のポリマーが得られた³⁾。そのため、この重合法を開始剤組み込みラジカル重合と名づけた。

ジビニルモノマーだけでなく、トリビニルモノマーを含むマルチビニルモノマーを用いることもできる。また、モノビニルモノマーとの共重合も可能である。したがって、本重合法はラジカル(共)重合可能なすべてのモノマーに適用することができる汎用性の高さも一つの特長となっている。

得られたポリマーには、高分岐構造に由来すると考えられる特性がいくつか見いだされた。たとえば、MAIBを開始剤とするフタル酸ジアリル(DAP)の重合で得られたポリマーは⁴⁾、ブラックライト(365 nm)照射下で青色発光することがわかった。高分岐ポリ(アミノエステル)でも同様の青色発光が観測されている⁵⁾。

また、高分岐DAPポリマーのTHF溶液をガラス上にキャストすると、生成膜は虹彩色を示す⁴⁾。共焦点顕微鏡測定を行うと、直径1 μ mの細孔が規則正しく配列していることがわかった。星形ポリマーやくし形ポリマーから、

図1 開始剤組み込みラジカル重合のコンセプト

類似の細孔ポリマー膜が形成されることは知られている⁶⁾。この場合、これらのポリマーを水と混ざらない溶媒(CS_2 や $CHCl_3$ など)に溶解させ、高湿度下で溶媒を蒸発させる必要がある。しかし、DAPポリマーでは親水性の高いTHFを用い、高湿度下で作製したわけでもないのに、細孔が形成された。興味深い現象である。

これまで多様な高分子材料が開発され、多方面で利用されているが、多くは線状ポリマーを基盤としている。高分岐ポリマーには、その構造上の特長を活かした新しい材料分野を切り開く可能性がある。今後の発展を期待したい。

文 献

- 1) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10763 (1995)
- 2) T. Sato, N. Sato, M. Seno, T. Hirano: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3038 (2003)
- 3) T. Hirano, N. Higashida, H. Wang, M. Seno, T. Sato: *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 664 (2006)
- 4) T. Sato, K. Nomura, T. Hirano, M. Seno: *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 408 (2006)
- 5) D. Wu, Y. Liu, C. He, S. H. Goh: *Macromolecules*, **38**, 9906 (2005)
- 6) M. Jesberger, L. barner, M. H. Stenzel, E. Malmström, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3847 (2003)

Tomohiro HIRANO 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師、博士(理学)。専門は高分子合成。

Tsuneyuki SATO 徳島大学名誉教授、工学博士。専門は高分子合成、化学、ラジカル重合。

Branched Polymer Synthesis via Radical Polymerization