

可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合へ開始反応が与える影響の ESR 分光法による検証

(京都工繊大 分子化学) ○三宅 祐輔・藤森 友輔・小畑 瑠美・金折 賢二・田嶋 邦彦

Study on effect of initiation reaction on reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization by using ESR spectroscopy (*Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Yusuke Miyake, Yusuke Fujimori, Rumi Kobata, Kenji Kanaori, Kunihiko Tajima

The existing mechanism of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization reactions has been described for the formation of precision polymerization based on the reaction of growth radicals with RAFT agents on the premise that the growth reaction proceeds. In this study, considering the possibility that initiator radicals react directly with the RAFT agent, we separately observed ESR signals derived from the initiator radicals, the growth radicals and radicals generated by reaction of the initiator radical and the RAFT agent for a photo-initiator, and discussed the effect of the initiation reaction on the RAFT polymerization.

Keywords : RAFT polymerization, Photo-polymerization, ESR spectroscopy, Radical reaction, Initiation reaction

可逆的付加開裂型連鎖移動(RAFT)重合は、チオエステル構造を有する RAFT 剤添加により精密制御ポリマー生成を実現できるラジカル重合法の一種である。その反応機構は、開始、生長反応を前提とし、生長ラジカルが RAFT 剤と付加・開裂を繰り返す平衡反応によって説明がなされ、特徴的な中間体ラジカルは ESR 分光法により確認されている。¹⁾ 本研究は反応機構の前提となる開始反応に着目し開始剤ラジカルと RAFT 剤の反応の可能性について ESR 分光法により検証した。光開裂によってリン中心ラジカル(Phos・)とベンゾイルラジカル(Bz・)を生じる光重合開始剤を選定し、RAFT 剤含有溶液に添加して紫外光照射下で ESR スペクトルを測定した。³¹P(核スピン量子数 1/2)の影響により Phos・と RAFT 剤の反応生成ラジカル(Phos-RAFT・)の信号は大きく 2 本に分裂し、Bz・と RAFT 剤の反応により生じたラジカル種(Bz-RAFT・)と異なる位置に信号が観測された。次に RAFT 剤、アクリレートモノマー含有溶液中で同様の実験を行った結果、中間体ラジカルおよび Phos-RAFT・由来の信号を検出した。これはモノマー存在下でも RAFT 剤と開始剤 Phos・が反応することを示しており、開始反応が RAFT 重合に影響を与える可能性を示唆する。

1) D. G. Hawthorne *et al. Macromolecules* **1999**, 32, 5457.

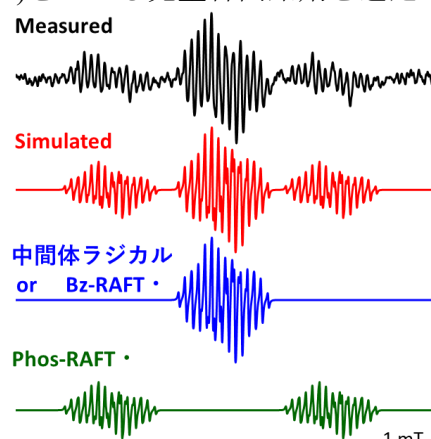


図. Phos-Bz 開始剤+RAFT 剤+モノマー (モル濃度比 1:1:2)の酢酸エチル溶液の ESR スペクトル(UV 光照射下).