

## 遠隔からの火花放電による汎用プラスチックの新しい合成方法を開発

ポリスチレンなどの汎用高分子（プラスチック）の合成において、テスラコイル（高電圧・高周波発生装置）からの遠隔火花放電により、従来の触媒や重合開始剤を使わずに反応が進行するラジカル重合法を開発しました。このような方法は、合成高分子化学の分野では初めてです。

ポリスチレンやアクリル樹脂などの高分子は、食品容器や梱包材、保温ケースなどさまざまなプラスチック製品として使われています。これらの高分子の合成には、従来、金属触媒やラジカル重合開始剤が用いられています。

本研究グループは、今までに、導電性高分子について、さまざまな重合方法の開発を行ってきましたが、今回、本研究では、高分子の原料であるモノマーに対して、テスラコイル（高電圧・高周波発生装置）を用いて遠隔からの火花放電処理を行い、モノマーラジカルを発生させて、これを重合開始剤として高分子を合成する方法を開発しました。テスラコイルは対向電極を設置しなくても強力な放電を行うことができるため、反応容器の外部から火花放電処理を行うことができます。この方法により、食品容器などに多用されるポリスチレンや、ポリメチルメタクリレート（アクリル）などを高純度で合成することに成功しました。

さらに、共役系高分子に同様の火花放電処理を行い、これにより発生した「ソリトン」を開始剤として高分子を合成する方法も見いだしました。このような方法は合成高分子化学の分野では初めてであり、電磁波を用いた物質合成の可能性を示唆しています。

### 研究代表者

筑波大学 数理物質系

後藤 博正 准教授

## 研究の背景

近年、環境問題の一つとして、マイクロプラスチックの影響が指摘されています。その一因には、プラスチック（高分子材料）の利便性ゆえに、あらゆる場面での利用が拡大したことが挙げられます。しかし、高分子材料は金属材料、木工材料と並び、私たちの生活を豊かにしている基本材料の一つであり、その使用をやめることは困難です。従って、より耐久性の高い高分子材料や、安価で不純物の少ない合成方法の開発が望まれています。

本研究グループはこれまで、導電性高分子について、さまざまな重合方法の開発を行ってきました。高分子の合成においては、ラジカル重合<sup>注1)</sup>がしばしば用いられます。この際、金属触媒や重合開始剤が必要ですが、触媒が高価であったり、化学的安定性の面から大気中での保存に注意が必要です。また高分子の純度を上げるために、用途によっては添加剤を必要としない方法が望まれます。

そこで本研究では、高電圧下での火花放電により、高分子材料の原料であるモノマーから直接、ラジカル（不対電子を持ったモノマー）を発生させ、これを重合反応の開始剤として用いることを試みました。

## 研究内容と成果

本研究では、モノマーとして、スチレン、ビニルベンゾエートやメチルメタクリレートなどを用いました。モノマーをガラス容器に入れ、外部のテスラコイル<sup>注2)</sup>（図1）から1分間、火花放電を行いました（図2）。これによりモノマーの一部にラジカルが発生します。その後、攪拌を続けたところ、重合反応が進み、いずれのモノマーについても、ポリマーを得ることができました。また、ニトロキシラジカルを介したスチレンの精密重合にも成功し、比較的分子量の揃った（数平均分子量  $4 \times 10^5$ 、分散度 1.26）ポリスチレンが得られました。分子量の揃った高分子は熱的特性や機械的特性に優れています。

さらに、導電性高分子の代表格として知られるポリアセチレンに、テスラコイルからの火花放電処理を行ったところ（図3）、共役系高分子であるポリアセチレン中に、反応性の高い孤立した $\pi$ 電子であるソリトン<sup>注3)</sup>が発生し、ポリアセチレン表面でラジカル重合反応が進行し、ポリスチレンを得ました。この方法を「ソリトンラジカル重合法」と名付けました。この重合メカニズムを図4に示します。ポリアセチレンに火花放電を行い、ソリトンを発生させます（電子スピン共鳴でソリトンの発生を確認）。次にモノマーを添加すると、ソリトンの部分が重合開始剤になり、ポリスチレンが得られます。この反応はポリアセチレンの固体フィルム上で行われるので、反応後にポリアセチレンフィルムからポリスチレンを取り出し、純粋な状態で得ることができます。

## 今後の展開

本研究で開発した火花放電重合法を用いると、特定の重合開始剤や触媒を用いることなく、簡便で高純度な重合反応を行うことができます。今後、従来のラジカル重合により得られるさまざまな高分子材料をこの方法で合成し、工業的な有用性について検証を進めます。

参考図

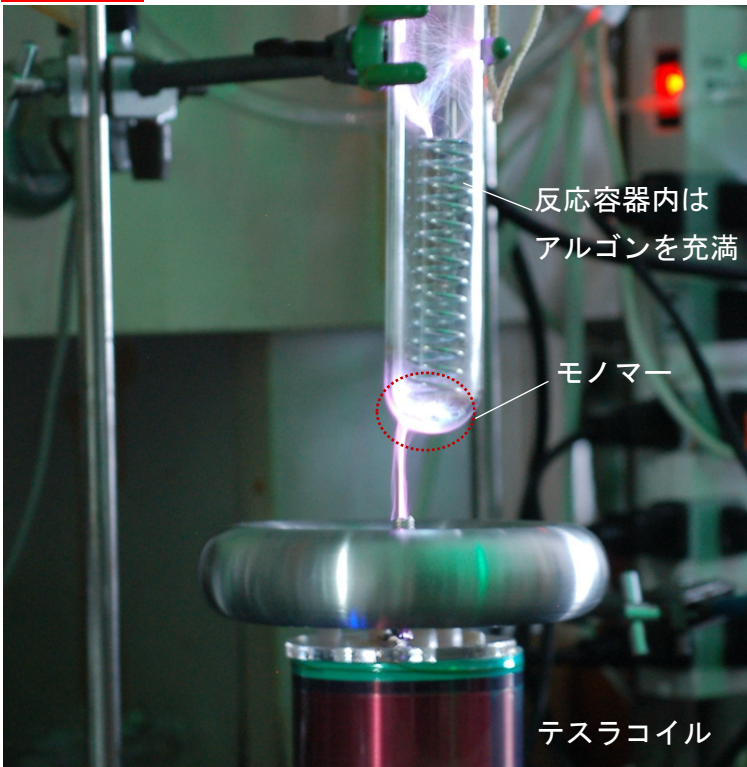


図1 テスラコイルを用いた重合開始の実験

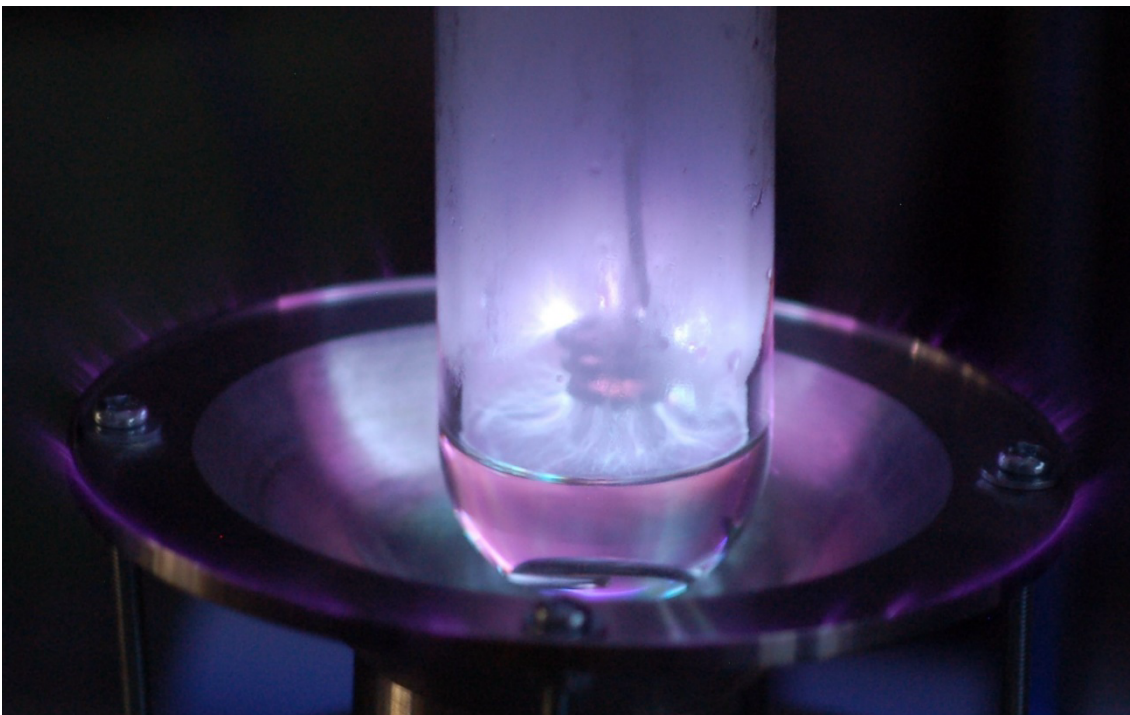


図2 ビニルベンゾエート（モノマー）への火花放電処理。これによりビニルベンゾエート自身がラジカル重合開始剤になり、攪拌するのみで、ポリビニルベンゾエート（高分子）が得られる。

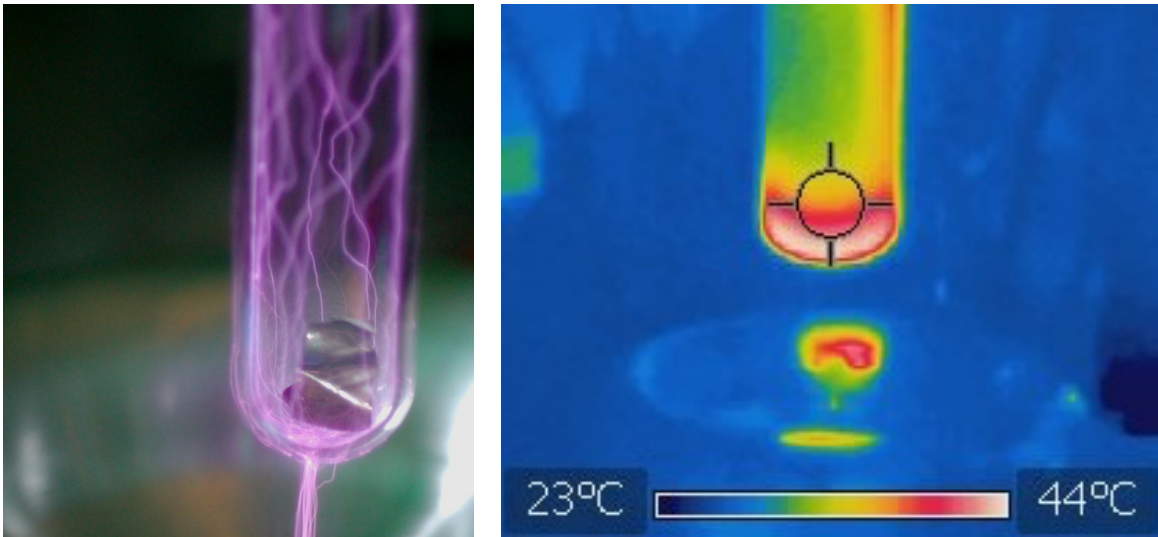


図3 (左) ポリアセチレンへの火花放電処理によるソリトンの発生。ポリアセチレン表面からも火花放電が生じている。(右) 火花放電照射中のサーモグラフィ。火花放電照射中の表面温度は 40 度以下である。

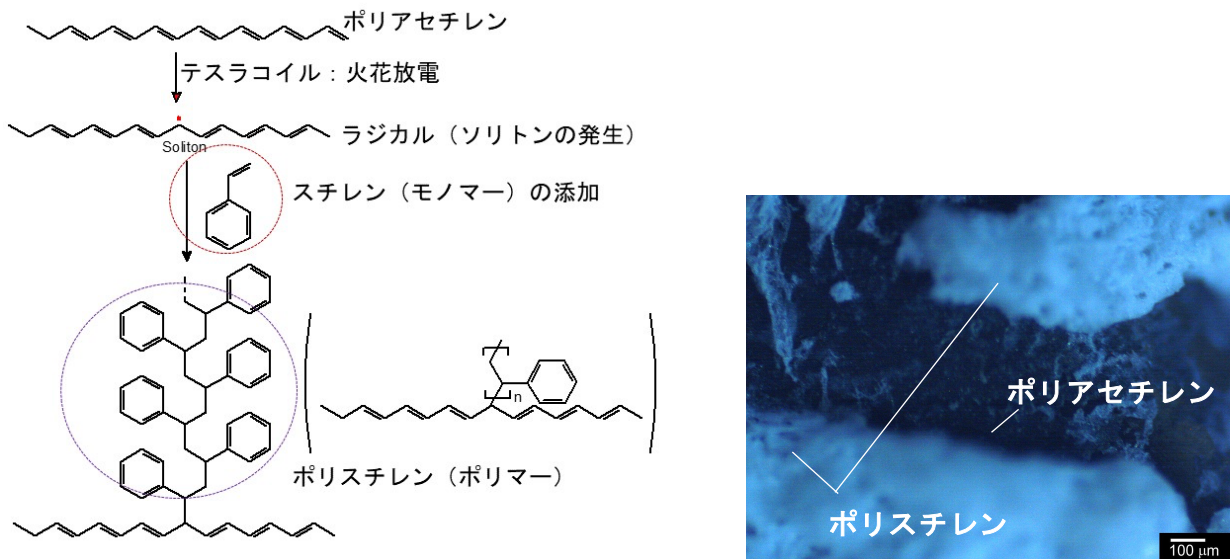


図4 ポリアセチレンのソリトンからポリスチレンが得られるメカニズム (左) と、ポリアセチレン上に生成したポリスチレンの顕微鏡像 (右)。

### 用語解説

#### 注1) ラジカル重合

過酸化ベンゾイルやアゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤をモノマーに加えてラジカルを発生させ、これを起点として連鎖的に重合反応を行い、高分子を得る方法。発泡スチロールの原料であるポリスチレンなどを合成する最も基本的な方法である。

#### 注2) テスラコイル

ニコラ・テスラが開発した、高電圧・高周波発生装置 (変圧器)。一次コイルと二次コイルから成り、一次コイルに交流電流を流すと、共振により二次コイルにも電気が流れる。一次コイルに対して二次コイルの巻き数を大きくすると高電圧が得られ、これにより火花放電が生じる。

### 注3) ソリトン

二重結合と単結合が連なった構造である共役系高分子において、結合の連なりが乱れて不対電子が存在する部分をソリトンと呼ぶ。反応性が高く、一種のラジカルとみなすことができる。

#### 研究資金

本研究は、科研費の研究プロジェクト（研究代表者：後藤博正）の一環として実施されました。また、科学技術イノベーション創出に向けた大学フェローシップ事業の分野指定型（量子）（駒場京花、指導教員：後藤博正）の支援も受けて行われました。

#### 掲載論文

- 【題 名】 Spark Discharge-Initiated Radical Polymerization  
(火花放電開始ラジカル重合)
- 【著者名】 Hiromasa Goto, Kyoka Komaba, Kazuki Yanagida, and Aoi Tokutake
- 【掲載誌】 Next Materials
- 【掲載日】 2024年7月31日
- 【DOI】 10.1016/j.nxmte.2024.100326

#### 問い合わせ先

##### 【研究に関すること】

後藤 博正（ごとう ひろまさ）  
筑波大学数理物質系物質工学域 准教授  
URL: [http://www2.ims.tsukuba.ac.jp/~gotoh\\_lab/](http://www2.ims.tsukuba.ac.jp/~gotoh_lab/)

##### 【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局  
TEL: 029-853-2040  
E-mail: [kohositu@un.tsukuba.ac.jp](mailto:kohositu@un.tsukuba.ac.jp)