

ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-1. ラジカル重合
小項目	1-1-1. ラジカル重合

概要（200字以内）

ラジカル重合は、多くのビニル化合物の重合を可能とし、水などの極性物質に対する耐性が高いため、古くから広く用いられている。近年の測定法などの発展により、速度論パラメーターが正確に求められるようになり、ラジカル重合の発展に寄与している。ラジカル重合は、工業的には大量のポリマーを合成法として用いられてきたが、リビングラジカル重合の発展により機能性ポリマー合成法として新たな局面を迎えている。

開始反応

$$A-A \longrightarrow A^\bullet + A^\bullet \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}} A-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}-\text{R}$$

成長反応

$$A-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}-\text{R} \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}} \sim\sim\sim\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}-\text{R}$$

停止反応

再結合

$$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}-\text{R} + \sim\sim\sim\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}-\text{R} \longrightarrow \sim\sim\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2\sim\sim\sim$$

不均化

$$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}-\text{R} \longrightarrow \sim\sim\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{R} + \sim\sim\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim\sim\sim$$

現状と最前線

ラジカル重合は、付加重合の中で最も多くのビニル化合物の重合を可能とする一方、イオン重合や配位重合とは異なり、水などの極性物質が存在しても重合が進行し高分子量のポリマーを生成することから、工業的にも実験室においても古くから最も広く用いられている重合法である。

他の付加重合と同様に、ラジカル重合は、開始、成長、停止、連鎖移動反応の素反応から成り、これら素反応の競争によって、重合速度、生成ポリマーの構造、分子量、分子量分布が決定される。各素反応の速度論的パラメーターは、測定法や文献などにより異なる場合が多く、これらの値の信頼性が問題となっていたが、最近の電子スピン共鳴法やレーザーパルス重合法などの発展に伴い、IUPAC が主体となり

無置換エチレン

 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

1,3-ジエン

 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

一置換エチレン

 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

1,1-二置換エチレン

 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

1,2-二置換エチレン

 $\text{CH}_2=\overset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

四置換エチレン

 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$

図1 代表的なラジカル重合性モノマー

これらのパラメーターを統一する活動が行われており、ラジカル重合の基礎の理解もより正確になってきている。このような信頼性の高い値を用い、また、コンピューターシミュレーションと組み合わせることにより、通常のラジカル重合、共重合においても反応や生成物の予測を正確に行うことができ、材料設計にも役立っている。ラジカル重合における重合方法は、バルク（塊状）重合、溶液重合、沈殿（分散）重合、懸濁重合、乳化重合、固相重合などがあり、モノマーや用途などに応じた重合法が用いられる。このように重合方法や重合溶媒が多岐に渡ることもラジカル重合の大きな特徴である。固相重合においては、最近、ジエン系などのモノマーの重合において、モノマーの結晶状態を反映したポリマーが単結晶で得られ、立体及び位置特異的に重合が進行するトポケミカル重合に新たな展開が見られている。

ラジカル重合の制御においては、別項目において述べるリビングラジカル重合の進歩が著しいが、立体構造制御を可能とする立体特異性ラジカル重合も種々の方法により可能となってきた。例えば、モノマーへの嵩高い置換基の導入、フルオロアルコールのような極性溶媒中での重合、ルイス酸を添加物に用いる方法が報告されている。立体選択性の制御は、非共役系ビニルモノマーの重合におけるより精密な位置選択性の制御と共に、ラジカル重合による高性能ポリマーの合成において今後、重要な課題の一つである。

ラジカル共重合は多くのモノマーの組み合わせに対して可能であり、組み合わせによってランダム共重合体や交互共重合体を得ることができる。モノマー反応性比から共重合体の構造が予測可能であるが、モノマー反応性比もさまざまな異なる値が報告されており、正確な値への統一が重要となっている。また従来、モノマーの共役効果 Q 値と極性効果 e 値により共重合の議論が行われてきたが、最近はあまり用いられていない。共重合反応性比は、ルイス酸などの添加により変化させることができ、異なった組成や配列を有する共重合体の合成が可能となるため、今後、配列の制御による材料開発として重要である。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
重合速度論におけるパラメーターの統一化とそれに基づく重合機構のさらなる解明
立体選択性や位置選択性のより精密な制御方法の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
共重合における配列制御方法の開発
ラジカル重合の構造制御に基づく高性能高分子の創出

キーワード

ラジカル重合、速度論、共重合、トポケミカル重合、立体構造制御

(執筆者：上垣外 正己)