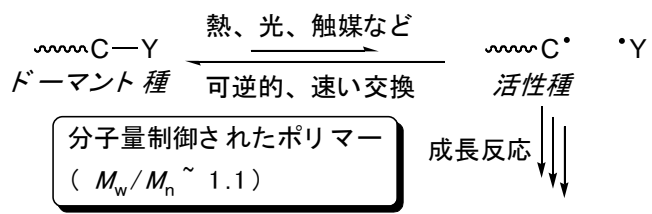


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-1. ラジカル重合
小項目	1-1-2. リビングラジカル重合

概要（200字以内）

リビングラジカル重合は、安定な共有結合種（ドーマント種）から可逆的にラジカル種を生成させることにより可能となる。近年の著しい発展により、重合系の多様化、制御能の向上、適応モノマーの拡張、重合機構の解明、複雑な構造をもつ高分子の精密合成、機能材料への応用など、多岐に渡る展開をみせている。いろいろな面での効率化も今後必要であるが、リビングラジカル重合の工業化も行われ、さらなる発展が期待されている。



現状と最前線

リビングラジカル重合は、1980年代にその端を発し、その後1990年代半ばに種々の開始剤系が見出されて以来、さまざまな面で急速な発展を遂げている。これは、ラジカル重合に特徴的な、重合可能なモノマーの種類が広範囲であること、極性基や極性物質の存在下や水などの極性溶媒中でも重合が可能であることに加えて、リビングラジカル重合は比較的容易に行うことができ、さまざまな精密制御高分子の合成が可能となることなどから、多くの研究者によって用いられるようになってきたためである。

これまでに、さまざまなリビングラジカル重合の開始剤系が報告されているが、いずれも活性の高いラジカル種が一時的にドーマント種とよばれる共有結合種へと変換され、少量のラジカル種が共有結合種から可逆的に生じていることが共通する特徴である。これによって、全てのポリマー末端が同じような確率で成長することができることや、ラジカル濃度が低く抑えられ停止反応が抑制されることなどにより、重合がリビング的に進行する。

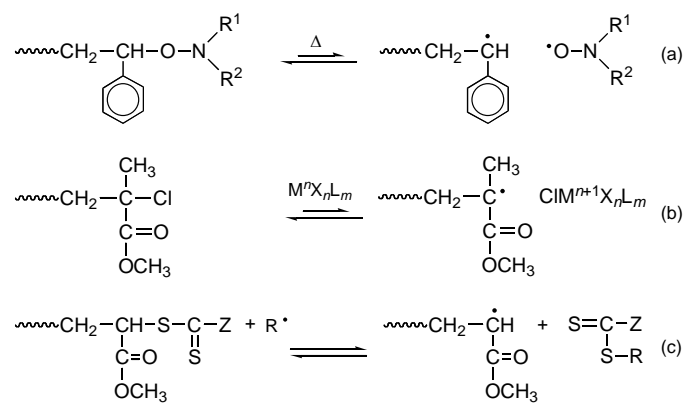


図1 代表的なリビングラジカル重合系

反応剤や反応条件を適切に選択することで、スチレン、(メタ) アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジエン、ビニルエスエル、ビニルアミド、塩化ビニルなどさまざまなラジカル重合性モノマーに対して分子量制御が可能となっている。これらの重合系は、速度論的には(1)解離-結合機構、(2)原子移動機構、(3)交換連鎖移動機構の3種類いずれかに分類される。重合系は、(a)ニトロキシド、(b)金属触媒、(c)チオエステルによる重合の3つが主であり、それぞれ上記3種類の機構に分類され、いずれも広範囲のモノマーに対して有効で、制御能が優れている点が共通の特徴である。リビングラジカル重合系は、反応制御剤、触媒、移動剤の設計・改良や新しい重合系の開発に基づく制御能の向上、重合の加速、触媒量の低減、触媒の担持、適応モノマーの拡大など、なお発展段階にある。

精密高分子合成に関しては、末端官能性、ブロック、グラジエント、グラフト、星型ポリマーや、さらなる特殊構造ポリマーが、

種々のモノマーから合成されている。また、配位・イオン重合におけるリビング重合や重縮合・重付加などと組み合わせることで、これまでにない新たな精密制御構造ポリマーが合成可能となっている。これらの精密制御高分子は、さまざまな分野への波及効果があり、他分野との融合も重要となってきている。例えば、

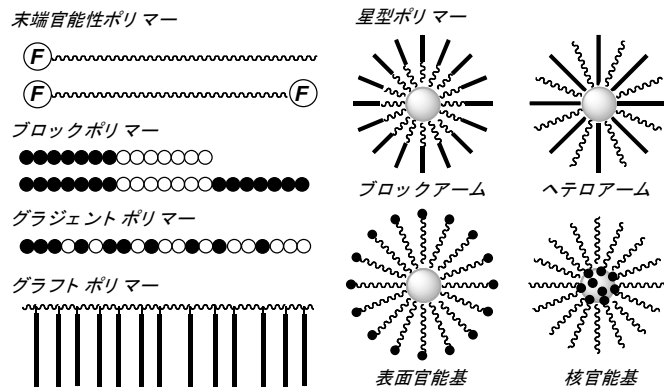


図2 さまざまな精密制御構造ポリマー

の高次構造制御や、光・温度応答性部位の導入による機能性材料、シリカ・金属・金属酸化物・炭素微粒子、カーボンナノチューブなどの異種化合物・材料表面からのグラフト重合による新規材料、バイオコンジュゲーションによる医用材料への応用へと展開されている。

工業的には、シーラント剤、熱可塑性エラストマー、界面活性剤、接着剤、分散剤、高分子固体電解質、光・電子材料への応用が検討され、工業化に至っているものもある。

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
 - 重合触媒の除去および不安定な重合末端の変換に関して効率的な方法の開発
 - 実用化に適した速いリビングラジカル重合系の達成
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 非共役系モノマーへの対応も含めたユニバーサルなリビングラジカル重合系の確立
 - リビングラジカル重合により合成可能となる精密制御構造ポリマーの各分野での実用化

キーワード

ラジカル重合、リビング重合、精密重合、ブロックポリマー、機能性高分子

(執筆者：上垣外 正己)