

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	1-2. アニオン重合
小項目	1-2-1. リビングアニオン重合

概要（200字以内）

アニオン重合とは成長活性種がアニオンであるイオン重合の一種であり、 $\pi$ 電子共役系や電子吸引性基をもつビニルモノマー類の重合と環状モノマー類の開環重合が含まれる。この中で安定な活性種（リビングポリマー）を与える場合、リビングアニオン重合と呼び、設計通りの分子量と狭い分子量分布を持つ重合体や、鎖構造の明確なブロック共重合体や末端官能基化ポリマーの合成に用いられる（図1）。

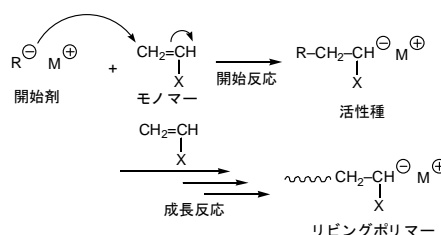


図1 リビングアニオン重合

現状と最前線

リビングアニオン重合は1956年にSzwarcによってスチレンの重合において発見され、連鎖移動反応や停止反応を伴うことない安定な成長種であるリビングポリマーの存在が確認された初の例である。1960年から70年代に掛けては、リビングアニオン重合の速度論とブロック共重合体や末端官能基化ポリマーの合成法の開発を中心とする研究が展開されてきた。アニオン重合が可能なビニルモノマーは、炭化水素系モノマーと極性モノマーとに大別される。前者にはスチレン、1,3-ブタジエンおよびその誘導体が、後者にはビニルピリジン、(メタ)アクリル酸エステル類、アクリロニトリルなどが含まれる。一方、開環重合性モノマーには、オキシラン、ラクトン、 $\alpha$ -アミノ酸-N-カルボン酸無水物(NCA)のリビングアニオン重合が知られている。最近では、極性モノマー類や含官能基モノマーの重合系の探索が進み、(メタ)アクリル酸エステル類、*N,N*-ジアルキルアクリルアミドの立体規則性制御や、さらには重合中に保護基を利用することにより様々な官能基を有するビニルモノマー類からもアニオンリビングポリマーが得られることが見出されている。

リビングアニオン重合は古くから単分散ポリマー、ブロック共重合体、末端官能基化ポリマー、多分岐ポリマー、環状ポリマーなどの精密合成、さらにはそうした特殊構造ポリマーの物性研究に広く利用されてきた。また、スチレンとジエン系モノマーから得られるブロック共重合体やその水添物に相当する熱可塑性エラストマーの工業的製造にも利用されている。最近では同種モノマーに適用が可能な場合、比較的簡便なリビングラジカル重合による精密合成を行う研究が増加しているが、現在でもリビングアニオン重合を用いた方が一次構造制御の点では優れている点も多く、その有用性は高い。

例を挙げると、1) 高分子量体の合成、2) 末端官能基化ポリマーの合成、3) 多分岐高分子の合成、4) ブロック共重合体の合成、5) 立体規則性やマイクロ構造の異なる高分子の合成を行う時などである。1-4) はアニオン重合の活性末端が示す安定性と高い反応性、適用モノマー種類の広さ、5) はイオン重合の特色である対イオンの存在や溶媒、添加剤の効果の大きさに基づいている。リビングアニオン重合に関する研究の最前線では、1) 新規適用モノマーの開拓、2) 安定な新規重合系の探索、3) 立体規則性の高次制御、4) 新規特殊構造ポリマーの精密合成などが検討されている。代表的な例として、正確な腕数を持つデンドリティックな多分岐ポリマーの合成例があげられる (図3)。

図2 リビングアニオン重合が可能な官能基を保護したモノマー類

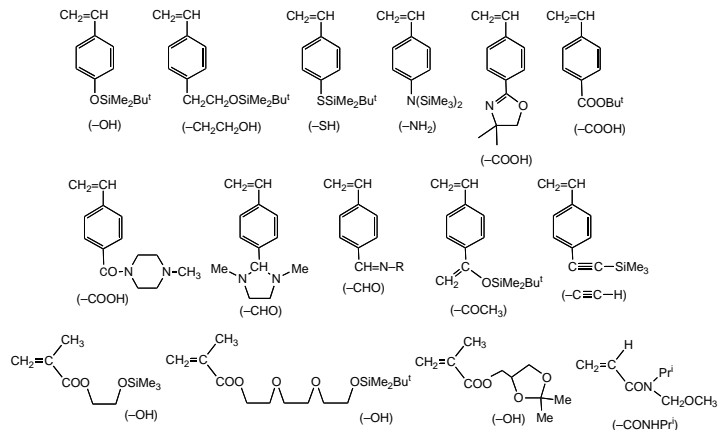
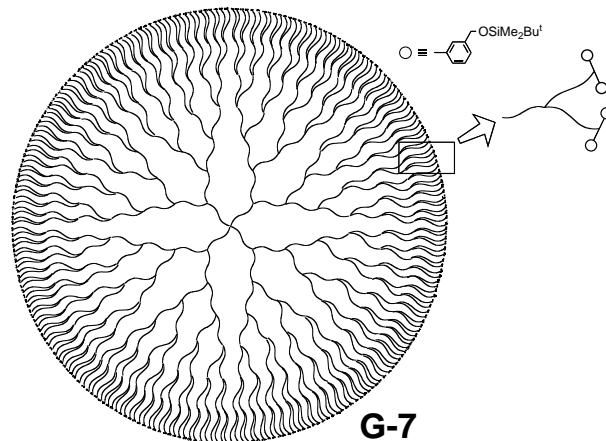


図3 最外周に256本の腕を持つデンドリマースターポリマー (第7世代、分子量196万) の例



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
  - MMA 以外の極性モノマーでの高度な立体規則性規制
  - アクリル酸エステル、アクリロニトリル、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エステルのリビング重合系
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 極性モノマー類の常温、高温における重合規制と産業化

キーワード

アニオン重合、リビング重合、ビニルモノマー、環状モノマー、ブロック共重合体、末端官能基化、立体規則性、マイクロ構造、多分岐高分子、熱可塑性エラストマー

(執筆者：石曾根 隆)