

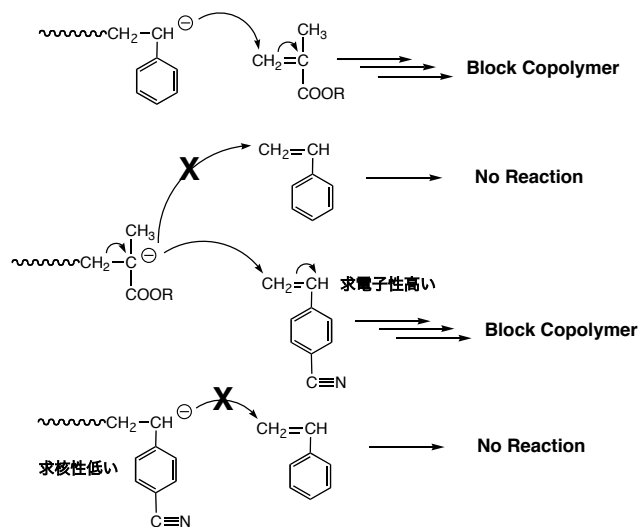
|          |     |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 13  |
| ディビジョン名  | 高分子 |

|     |                |
|-----|----------------|
| 大項目 | 1. 高分子の合成      |
| 中項目 | 1-2. アニオン重合    |
| 小項目 | 1-2-2. アニオン共重合 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 概要（200字以内）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                |
| <p>アニオン共重合とは、アニオンを活性種として2種類以上のモノマーを成分とするポリマーを合成する重合法のことである。モノマーの逐次添加によるリビングアニオン重合を用いて、両親媒性ブロック共重合体や結晶性-非晶性ブロック共重合体、ブロックスターポリマーなどの特殊構造を持つポリマーが合成できる。工業的にも、スチレン-イソプレン-スチレン ABA トリブロック共重合体が熱可塑性エラストマーとして実用化されている。(図1)。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <div style="text-align: center;"> <p>ハードセグメント    ソフトセグメント    ハードセグメント</p> <p>..... ~~~~~ .....</p> <p>図1 熱可塑性エラストマー</p> </div> |
| 現状と最前線                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                |
| <p>これまでアニオン共重合の研究では、ランダム共重合よりも、リビングアニオン重合によるブロック共重合体の合成に主眼が置かれてきた。現時点においてもアニオン重合によるブロック共重合体の合成系路は、数あるリビング重合系の中でも最も信頼性の高い精密重合法として認識されている。近年ではさらに多くのモノマーで(立体規則性)リビング重合系が見出され、様々なセグメントの組み合わせとシーケンスを持つブロック共重合体が合成されている。合成例としては、両親媒性ブロック共重合体、結晶性-非晶性ブロック共重合体、ブロックスターポリマー、ステレオブロック共重合体など多岐にわたっている。リビング重合を経由したブロック共重合体の合成では、第一モノマーの消費後に第二モノマーを添加する逐次添加法が一般的である。この際に、モノマー間のアニオン重合性が大きく異なる場合は、添加順序を十分に考慮し、重合性の低いモノマーから先に重合させる必要がある。二種の共重合モノマーの逐次添加により、片末端成長開始剤からは AB 型のジブロック共重合体が、両末端成長開始剤からは ABA 型トリブロック共重合体が得られる。ABA 型トリブロック共重合体では、両端にガラス転移点の高いハードセグメントを持つポリスチレン-<i>b</i>-ポリジエン-<i>b</i>-ポリスチレンのシーケンスを持つ熱可塑性エラストマー (SBS や SIS) がアニオン重合によって工業的に合成されている。最近では、より複雑な3元のABC型トリブロック共重合体がアニオン重合により合成され、構成セグメントの組成比や分子量、シーケンス (ABC、ACB、BAC 型の3種がある) などの違いによるミクロ相分離構造における多彩なモルフォロジーや選択溶媒中でのミセルの形成能などの溶液物性の違いが、次々に明らかにされている。</p> |                                                                                                                                |

アニオン共重合では、ラジカル機構よりもモノマー間での共重合性比が大きく異なり、モノマーの組み合わせによっては全く共重合反応が進まないことが特徴である。例えば、スチレンとメタクリル酸メチルは、ラジカル重合では様々な組成の共重合体を与える。一方、アニオン重合ではスチレンを第一モノマーとしたブロック共重合体、ポリスチレン-*b*-ポリメタクリル酸メチル

図2 ブロック共重合反応



ル、は合成できるが、逆のシーケンスを持つ共重合体を得ることはできない。他にも、活性種の構造が大きく異なるスチレン（カルボアニオン）とエチレンオキシド（オキシアニオン）の重合など、それぞれのアニオン単独重合は可能でも、自由に共重合ができないモノマーの組み合わせは多い。上記のように、スチレンは低いアニオン重合性を持つモノマーであるが、電子吸引性のシアノ基や *N,N*-ジエチルスルホンアミド、エステル基などをパラ位に置換したスチレン誘導体は、置換基効果により高いアニオン重合性（求電子性）を示し、求核性の低いポリメタクリル酸エステルの活性末端アニオンからも定量的に重合が開始され、設計通りのブロック共重合体が得られることが確認されている（図2）。一方、これらの電子吸引性基を有するスチレン誘導体より生成したリビングポリマーは、同じ置換基効果により末端アニオンの求核性が大きく低下しており、メタクリル酸エステル類の重合は開始できるがスチレンやイソプレンの重合は全く開始できず、ほぼメタクリル酸エステルと同じアニオン重合性を持つことが明らかとなっている。

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

リビングアニオン重合によるステレオブロック共重合体の合成法の確立

ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリルセグメントを有するブロック共重合体の合成

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

様々な極性モノマー類セグメントを含むブロック共重合体の産業化

キーワード

リビングアニオン重合、ランダム共重合体、ブロック共重合体、ステレオブロック共重合体、両親媒性共重合体、熱可塑性エラストマー、立体規則性

(執筆者：石曾根 隆)