

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	1-5. 重縮合
小項目	1-5-1. リビング重縮合

概要（200字以内）

重縮合は本質的に逐次重合で進行するため、連鎖重合で進行するリビング重合はできないと思われてきた。しかし、モノマーどうしの反応を抑制し、モノマーを選択的に重合成長末端に反応させることによって重縮合が連鎖重合で進行して、リビング重合と同様に分子量が制御された分子量分布の狭いポリアミド、ポリエステル等、さらには π 共役系高分子が合成できるようになった。これらのブロック共重合体や星形高分子も合成されている。

現状と最前線

ポリアミドやポリエステルを代表とする縮合系高分子は、繊維やエンジニアリングプラスチックなど我々の日常生活に必要欠かざる材料である。これらの縮合系高分子のほとんどは重縮合によって合成されているが、重縮合は本来、モノマーや生成するオリゴマーの両末端で無秩序に結合が生成する逐次重合で進行するため分子量分布の広い高分子しか合成できなかった。

これに対して重合活性種をビニルモノマーの重合のように伝播できない重縮合モノマーでもモノマーどうしの反応を抑制し、モノマーを選択的に重合成長末端に反応させることによって重縮合が連鎖重合で進行して、リビング重合と同様に分子量が制御された分子量分布の狭い縮合系高分子が合成できるようになった。これまで3つのアプローチが検討されている。

1つめは物理的にモノマーどうしが反応できない相（モノマー貯蔵相）から開始剤またはポリマーが溶解している相（重合相）へモノマーを適量移動させて自己縮合を抑制して連鎖重合を行うアプローチである。これによって分子量分布の狭いポリエステルが得られているが、高分子量を合成しようとするとき一般的な重縮合によるオリゴマーも生成している。

2つめは縮合系モノマーがポリマーに反応したときに置換基効果が変化して高分子末端の反応性が上がり、重縮合が連鎖重合で進行する重合系である。この重縮合によって分子量分布の狭いパラ置換芳香族ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、そしてポリエーテルスルホンが分子量を制御して得られている。例としてポリアミドの重合機構を図1に示す。

また最近ではメ
 タ置換芳香族ポリ
 アミド、ポリ(ベン
 ゾオキサゾール)、
 さらには AB₂モノ
 マーの重合におけ
 るハイパーブラン
 チポリアミドも分
 子量と分子量分布が制御できるようになった。

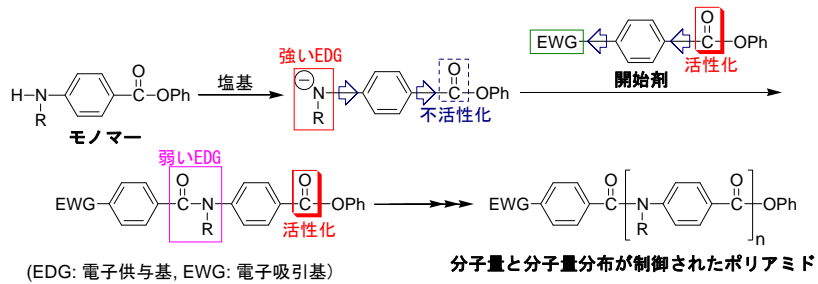


図1 μ -置換芳香族ポリアミドを与えるリビング重縮合の反応機構

3つめは触媒を用
 いる重縮合において
 触媒が成長末端へと
 移動して常に成長末
 端を活性化する連鎖
 重合である。これは生
 体系においてポリペ
 プチドやDNAが分
 子量を制御して作ら

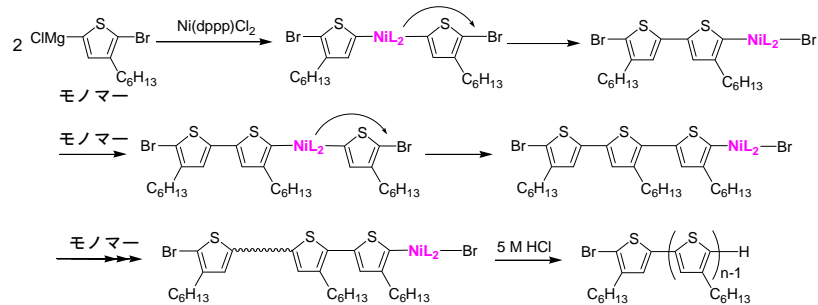


図2 ポリチオフェンを与える触媒移動型リビング重縮合の反応機構

れる重縮合機構と同じである。この重縮合法によって導電性高分子のポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、そしてポリピロールが分子量を制御して合成できるようになり、有機エレクトロニクス材料の進展に大きく寄与するものと思われる。例としてポリチオフェンの重合機構を図2に示す。

これらのリビング重縮合法を用いて縮合系高分子によるブロック共重合体、星型ポリマー、グラフトポリマーが合成できるようになった。特に3つ目のアプローチでは電気特性の異なる π 共役系高分子のブロック共重合体が合成でき、有機EL材料などへの応用が期待される。

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
 - 種々の縮合系ハイパーブランチポリマーの分子量と分子量分布の制御
 - 種々の π 共役系高分子のブロック共重合体の合成と有機エレクトロニクス材料への応用
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 二官能性求核モノマーと二官能性求電子モノマーの重縮合(AA+BB型重縮合)におけるリビング重縮合法の開発

キーワード

重縮合、縮合系高分子、 π 共役系高分子、リビング重合、ブロック共重合体