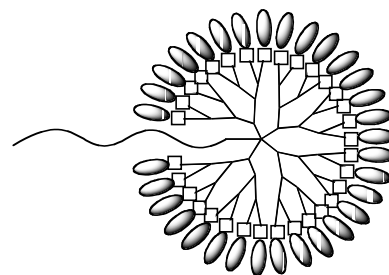


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-8. 特殊構造ポリマー
小項目	1-8-2. 末端官能基化ポリマー

概要（200字以内）

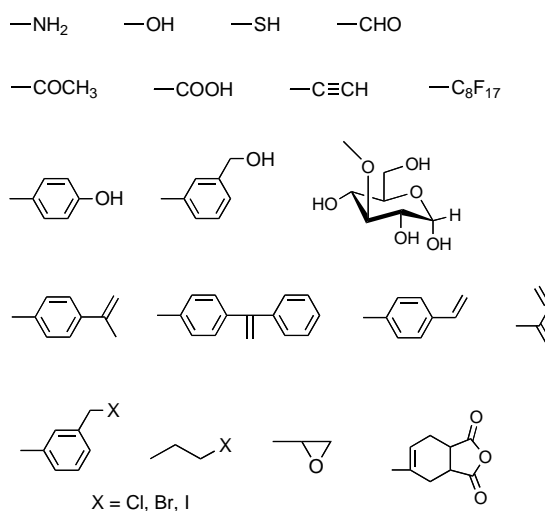
末端官能基化ポリマーは、ブロックやグラフト共重合体の前駆体として工業的に大きな需要がある。最近になり、末端に導入された僅か1個の分子によってポリマーの物性や機能が大きな影響を受けることもわかってきた。従来、末端に導入できる官能基数は、合成上の困難さから1個に限られていたが、最近になり、官能基を2~64個まで望み通りの個数が導入できる新しい方法が開発された。今後、末端基の数が物性や機能に及ぼす影響がさらに明らかになると共に、新しい機能性材料への展開が期待される。



64個の官能基を有するポリマー

現状と最前線

テレケリックポリマーやマクロモノマーに代表される末端官能基化ポリマーは、工業的にはブロック共重合体やグラフト共重合体の前駆体ポリマーとして大きな需要がある。エラストマーの高機能化の大きな手段として、末端へアミノ基や水酸基、カルボキシル基等の極性基を導入したSBRは代表的な末端変性ゴムである。ブロック共重合体のみならず、主鎖の分子量や分子量分布が制御され、官能基が定量的に導入された末端官能基化ポリマーの合成もまた、リビングアニオン重合の大きな特徴である。実際、右図に示すように、様々な官能基の導入が報告されている。



ポリマー鎖末端に導入された官能基

現在までに、アニオンリビングポリマーとハロゲン化アルキルの定量的、かつ選択的な反応を用いた末端官能基化ポリマーの精密合成が行われている。導入可能な官能基はそれらを保護することで、アミノ基、水酸基、メルカプト基、ホルミル基、カルボキシル基に加え、糖残基も導入される。さらに、効率的な官能基変換反応を用いることで、高い反応性を有するハロベンジル基、酸無水物、パーフルオロアルキル基の導入も可能である。

同様の方法は、ハロゲン化物に代わり官能基を含む 1,1-ジフェニルエチレンを用いても可能であり、いくつかの研究グループによる報告がある。さらに、1,1-ジフェニルエチレンの特異な反応性を利用し、ジメチルアミノ基を両末端、および鎖中に正確に 3 個導入した SBR の精密合成も報告されており、末端変性ゴムとして新たな可能性が期待される。

さて、末端変性ゴムのように、末端に導入されたわずか 1 個の官能基によってもその特性が大きく影響を受けることを背景に、末端官能基化ポリマーは機能性材料として大いに注目を集めるようになってきている。ここで、複数個の官能基の導入が可能となれば、さらに大きな効果が予想される。一方、従来の多くの報告では官能基の導入個数はほとんどの場合 1 個に限られる。これは複数の官能基導入が困難とされ、確立された方法論が無かったからである。最近、多官能基化ポリマーの系統的な合成法の確立を目的とし、1,1-ビス(*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル)エチレン ((SMP)₂DPE) を用いた新しい末端官能基化ポリマーの合成が行われた。よく知られているように、1,1-ジフェニルエチレン誘導体はアニオン種と定量的に 1 対 1 の付加反応をし、さらに生成した 1,1-ジフェニルアルキルアニオンは高い反応性を保っている。また、*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル (SMP) 基は、温和な条件でベンジルブロミド基へ容易に定量的に変換反応を行うことができる。実際、リビングポリマーと (SMP)₂DPE を反応させることで鎖末端に SMP 基を導入し、さらにベンジルブロミド基への変換反応を行う。次いで、ブチルリチウムと (SMP)₂DPE から得られる 1,1-ジフェニルアルキルアニオンを反応させることで、鎖末端に導入された SMP 基の数は 4 個に倍増する。この SMP 基を 4 個のベンジルブロミド基に変換した後に、再び上述の 1,1-ジフェニルアルキルアニオンとの反応を行うことで末端基数は 8 個へ倍増する。以下、同様の反応を繰り返すことで、原理的には導入される官能基は倍増していく。このようにして、2, 4, 8, 16, 32 個、さらに 64 個の官能基を導入したポリマーの精密合成が現在までに実現されている。

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

異種の腕セグメントより構成される特殊形態ポリマー合成のプレポリマーとしての利用
ポリブタジエンやポリイソプレンを主鎖に用いた新たなエラストマーとしての応用。
末端の多官能性を生かした変性ポリマーとしての応用。

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

末端基の自己組織化を利用した新規デバイス開発。

キーワード

リビング重合、構造規制、末端官能基化ポリマー、末端変性ゴム、繰り返し法

(執筆者： 杉山 賢次)