

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	1-9. 環境適合型重合
小項目	1-9-2. 水やイオン液体中での重合

概要（200字以内）

水やイオン液体中での重合は、有害な揮発性有機化合物)の排出抑制の観点からも環境適応型の反応として注目されている。リビングラジカル重合の開発により、従来、工業的にも用いられてきた懸濁重合や乳化重合においても、一次構造の明確な高分子合成が可能となってきた。さらに、ラジカル重合以外の重合についても、重合の生長末端や触媒として安定なものを選択することで、水中などでの重合が可能となってきた。

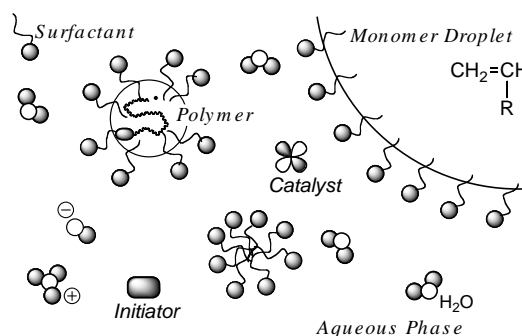


図 水媒体中での重合反応

現状と最前線

従来用いられてきた有機溶媒を代替する水、イオン性液体、超臨界二酸化炭素などを反応媒体として用いた重合反応が近年盛んに研究されている。これらは、化学産業における VOC（揮発性有機化合物）の排出抑制の観点からも環境適応型の反応として注目されている。

水を反応媒体として用いることは、重合反応においては、生成する高分子の溶解性などから種々の重合に分類される。不均一系では、懸濁重合や乳化重合など、反応温度や粘度の制御が容易であることから古くから検討され、工業的にも用いられている。生成するエマルションや微粒子は、コーティング剤、粘着剤、塗装プライマーや化粧品などの用途に用いられている。従来、これらの反応は、反応中間体が中性で、水に対して不活性なラジカル重合に限られ、同様にイオン性液体や超臨界二酸化炭素はラジカル重合の反応媒体として用いることができる。

最近では、1990年代後半から急速に発展したリビングラジカル重合系を用いることにより、分子量や分子量分布、末端構造など構造の明確なポリマーをこれらの媒体中でも合成できることが数多く報告されている。中でも良く用いられているのが、可逆的付加開裂型連鎖移動 (RAFT) 法、遷移金属錯体を用いた重合 (原子移動重合 ATRP) 法、安定ラジカルを用いた重合 (SFRP) 法であるが、これらいずれを用いても有機溶媒中での重合と同様に種々の媒体中でのリビング重合が報告されている。水溶性モノマーを用いる場合、均一系で水中でのリビング重合も可能となっている。

一方で、ラジカル重合だけではなく、イオン重合、開環重合、遷移金属触媒重合、縮重合など種々の重合系において、水媒体中を含む多量の水が存在下での重合、イオン性液体中での重合などが報告されている。これらの重合は、高度に精製した有機溶媒中で反応が行われてきたが、いずれも重合の生長末端や触媒として安定なものを選択することで、水媒体中などにおいても、反応が進行することが見出されてきている。

カチオン重合においては、水に対して安定なルイス酸を触媒として用いることで、水存在下や水を媒体とする不均一系での重合が可能となることが報告されている。

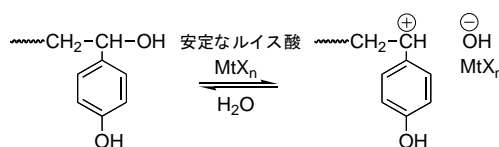


図1 水中でのカチオン重合を制御する工夫

また、重合の生長末端を水と炭素カチオン

が反応して生じる安定な炭素-酸素結合とすることにより、重合の制御も可能となり、官能基を有するモノマーを直接リビング重合できることが報告されている（図1）。

遷移金属触媒を用いた重合においては、水に安定な後周期遷移金属錯体を用いることで、開環メタセシス重合、アセチレン類

の重合、エチレンや α -オレフィンの重合、エチレン/一酸化炭素共重合、ジエンの重合などのさまざまな重合系が報告されてきている

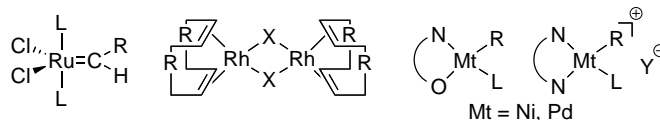


図2 水媒体中での重合に用いられる遷移金属触媒の例

（図2）。

同様に、揮発性の有機物をさらに排出しにくいと考えられるイオン性液体中での重合についても、リビングラジカル重合、カチオン重合、遷移金属触媒などが報告されている。

一方で、自然界に目を向けると、生合成機構は、多量の水を含んだ媒体中で酵素中の金属を触媒とし、反応中間体として炭素カチオンを経由して反応が進行しているものが多く存在する。自然界で生物が水媒体中で日常的に作り出している完全に構造の制御された高分子のように、これまでの手法では不可能であった新しい合成高分子材料の創出が期待される。

（参考文献）J. P. Claveriea and R. Soula, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 619-662 (2003).

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
 - 種々の環境適合型溶媒中での重合反応系の確立
 - コストパフォーマンスとのバランスが取れた環境適合型溶媒の開発・選定
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 天然を模倣した水媒体中での新規高分子合成反応の開発
 - リサイクルなども含めたトータルでの環境負荷低減に向けたプロセス開発

キーワード

水媒体中での重合、イオン性液体、不均一重合、VOC 排出抑制、リビング重合

（執筆者： 佐藤 浩太郎 ）