クローイングポリマー

新しいリビング重合 開始剤の開発

SHIBAYAMA Koichi
柴山 晃一

1994年から2年間、私は積水化学工業(株)から、米国 Massachusetts 大学 Polymer Science & Engineering へ研究派遣され、Bruce M. Novak 教授の研究室にて新しいリビング重合開始剤を研究する機会を得ることができた。海外の経験は新婚旅行以外にはまったくなく、また大学時代は物理有機化学、会社ではポリオレフィン発泡体の開発と重合自身とは縁遠い世界にいた私にとって、米国での重合研究はとても新鮮(当初は苦痛)であった。渡米当初は、食生活が合わない(米の飯が食えない)ということや、グループ唯一の外国人ということで、言葉の壁にも苦しんだが、世界でこの研究をやっているのは自分ただ一人であり(多分)きっとモノになる(願わくば)と自分を奮い立たせながら研究生活を始めたことを今でもおぼえている。

カルボジイミドは立体規則的な直鎖状分子構造をもつことにより、高い剛性や液晶性などが期待される物質であるが、重合が困難なことが知られていた。最近、Novak 研究室では、Ti 系の錯体を用いたリビング重合を実現することに成功し、狙い通りに高分子量のらせん状剛直鎖高分子を得ることができていた¹⁾。しかし、この重合技術、重合体を工業的に展開するにはやはり、触媒の安定性に起因する重合条件の制約(酸素、水分濃度、温度等)が障壁となっていた。そこで私は、取扱い、合成が容易で重合時の制約の少ない重合開始剤開発を目標として米国での研究のスタートを切った。

まったく新規な開始剤系で、制御された重合反応を、実用的な速度で実現することは大きな賭であった。充分説得力のあるアウトプットが描けていないこのようなリスクの大きい研究を企業で行うことは簡単ではない。しかし、最高の研究環境とある種の開き直りが当時の私を後押ししてくれた。また、指導していただいた Novak 教授も、学生時代に Ru 錯体を用いた水中での重合という当時予想できなかったような成果を経験なされているため、私も同じ歩調で研究を進めることができたと思う。

錯体の設計指針は、ある程度の安定性を有することを第一に考えたため、開始剤として新規であるが安定性が

①生年 ②大学(院)の研究室名
と研究テーマ ③現在の専門分野

①1965年 ②京都大学大学院工学
研究科/竹内賢一研究室/SN1 ソ
ルボリスの反応機構に関する研究
③高分子合成、高分子変性、有機化
成化学

期待できる1価、2価の銅を中心金属とすることにし、さらに精密に制御された重合反応を目指すため均一系(溶媒に可溶)を実現する配位子設計に取り組んだ。銅がカルボジイミドの重合開始剤になることは単純塩(塩化銅)を用いた予備実験によってわかっていたが、その重合には長い時間を要し、不均一系反応に起因して重合反応の制御も充分ではなかった。当初合成した1価の銅錯体は、溶媒には溶解しリビング重合を実現することができたものの、予想通り(?)重合速度は満足できるものではなかった。次に配位子は変更せずに中心金属だけを2価の銅にした錯体を合成しようとしたが、いろいろと合成条件を変えてもどうしても合成できず、錯体自身はすでに報告されている系内の微量水分により一部プロトン化された化合物が得られた。やむなくこの錯体を開始剤として使用すると、驚くことにTi錯体並の高い重合活性を示すことが判明した。また、錯体自身、比較的安定であり、通常の配位重合では困難である酸素存在下や、少々重合が阻害されるが水分を含んだ系でも重合が進行した²⁾。さらに、分子内に極性官能基であるエステル基を有するモノマーの重合にも成功した³⁾。当初の目的構造をもつ錯体も、後に合成に成功したが、その重合活性は1価の銅錯体と同等であった。

Novak グループメンバーの多大な協力とビギナーズラックにより研究成果を得ることができたと思うが、予想しない結果に終わった実験に転がっていたネタ(この場合プロトン化された錯体)に目を向けたことが最も大きな要因であったと思う。よく人からはこういう話を聞いていたが、化学の面白さを実感した瞬間であった。

現在、会社に戻り、これらの技術を商品として世に出すべく努力しているが、どのような研究ステージにあっても、どこで研究を行うにしても、実験結果をいろいろな角度からみられる柔軟性、アウトプットを多面的に予想しようとする姿勢を大事にしていきたい。

文 献

- 1) A. A. Goodwin, B. M. Novak: *Macromolecules*, **27**, 5520 (1994)
- 2) K. Shibayama, S. W. Seidel, B. M. Novak: *Macromolecules*, **30**, 3159 (1997)
- 3) 柴山晃一, B. M. Novak: 日本化学会第72春季年会予稿集(積水化学工業(株)技術・開発本部・副主任技術員)

Design of Novel Initiators for Living Polymerization