クローイングポリマー

リビングラジカル重合と歩んだ10年間

安藤 剛

高分子合成の分野において、リビング重合は、生成ポリマーの分子量、分子量分布を精密に制御できるばかりでなく、モノマー配列、官能基、ポリマー形態などを高度に制御することができ、機能性材料やナノテク材料開発などに今後ますます重要になってくると予想される技術である。その中でもラジカル重合の制御は生長種が電氣的に中性であるため、イオン重合のような生長末端どうしの電氣的反発がなく、重合の制御はきわめて困難であると考えられていた。1980年代には大津ら、建本らによりラジカル重合の制御へのいくつかの提案がなされていたが、現在のリビングラジカル重合ほど十分な制御には至っていなかった。

筆者が澤本研究室に配属されたのは、今からちょうど10年前の1994年だった。当時澤本研では炭素-ハロゲン結合をルイス酸触媒により可逆的かつ「イオンの」切断することによるリビングカチオン重合を確立しており、新たなターゲットとして炭素-ハロゲン結合を可逆的かつ「ラジカル的に」切断することによるラジカル重合の制御を始めたところだった。そして、四塩化炭素をルテニウム金属触媒と組み合わせることによりメタクリル酸メチルの重合がある程度制御されて進行し、ラジカル機構で進行しているようだという発見の直後に筆者は研究を始めることになった。どのような開始剤、触媒、添加物が有効か、どのようなモノマーに適用できるのか、重合機構はどうなっているのかなどまったくわかっておらず、当初、筆者に与えられた研究テーマは「ルテニウム錯体によるリビングラジカル重合における開始剤の探索」であった。

実験指導をしていただいた先輩といろいろ相談しながら種々の炭素-ハロゲン結合をもつ化合物を開始剤として重合を検討していった。ある程度予想されていたとはいえ仕込んだ有機ハロゲン化合物が開始剤として働き、各ポリマー鎖に定量的に導入されていることがわかるなど、重合に対して理解し始めると研究に対する興味が大きく膨らんできた。

ある日、いつものように得られたポリマーのGPC測定を別室でしながらほかの作業をしていると、いきなり先輩から「安藤、何やったん？ ちょっと来てみ」と測定室に呼び出された。行ってみると、いつもと同じ条件で測定しているにもかかわらずGPC溶出曲線がレコーダーから完全に振り切れているではないか。どうやらこのとき使った開

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

①1972年②京都大学大学院工学研究科/澤本光男研究室/遷移金属錯体によるリビングラジカル重合の開発と重合機構③高分子合成(精密重合)

始剤が重合に非常に適していたようで、分子量分布のきわめて狭いポリマーができたのである。このときの興奮はいまだに忘れられない。

修士課程に進学すると、澤本教授、上垣外助手(当時)の指導を受けながらも自由に研究を進めさせていただいた。修士1回生の頃、金属錯体の教科書を読んでいると、ルテニウムと同族元素である鉄の錯体でも同じ反応が進むであろうと思い立った。反対されてもやるつもりだったが、先生方に相談すると2つ返事で了承された。実際に重合を行うと、期待していたとおりに重合が進行し、制御されたポリマーが得られた。このときは徹夜明けにもかかわらず小躍りしそうであった。予期せずよい結果が得られたとき、いろいろ考えた末行った実験がうまくいったとき、どちらも研究の醍醐味であり、この発見、興奮、ときめきがあるからこそ研究はやめられない。

博士課程に進学する頃には、開始剤、触媒、添加物の探索のみならず、系中でどのようなことが起こっているかということにも興味に移り、重合機構に関する研究に重点を移していった。触媒の構造と触媒活性の関係、添加物の役割など、完全ではないがそれでも当時わからなかったことをある程度明らかにすることができた。この間にも筆者の予想を超えるような実験事実がいくつもあり、驚きと喜びに満ちた日々を送ることができた。

また学生時代を通じてよき仲間と過ごせたことも忘れられない。とくに同期の仲間とはよく深夜まで研究のことについて語り合い、たいへん刺激を受けた。彼らとは現在も公私ともに仲良くさせていただいている。こうして考えると、興味ある研究テーマ、のびのびと研究できる雰囲気、よき仲間恵まれてきた筆者は幸運であったのだろう。

博士課程修了後、そのまま澤本研究室に助手として採用していただき、現在に至っている。リビングラジカル重合はこの10年で大きく進歩し、さまざまなポリマーを簡便に合成するツールとして受け入れられてきた。その進歩とともに歩んできた筆者がどの程度進歩できたかは自身ではよくわからないが、これからも驚きと喜びとともに成長していきたい。

(ANDO, Tsuyoshi 京都大学大学院工学研究科・助手, 博士(工学))

My Ten Years in Pursuing Living Radical Polymerization