〔総 合 論 文〕

MADIX-ザンテートの交換反応を用いた高分子設計

稲継 崇宏^{*1}・松田 光夫^{*1}・Mathias DESTARAC^{*2}

(受付 2007 年 6 月 7 日・審査終了 2007 年 9 月 10 日)

要 旨 制御/リビングラジカル重合(C/LRP)の一つである MADIX 法(Macromolecular Design via Interchange of Xanthate)について概説する. 種々のザンテート $Z'O-(C=S)S-R$ について置換基の影響を調べた. 脱離基 R は置換基の脱離のしやすさに相関し, 連鎖移動定数(C_{tr})に大きな影響を及ぼした. 活性基 Z' は中間ラジカルの安定性に強い影響があり, 多分散度(PDI)を劇的に変えた. 界面活性を有するザンテートを用いる MADIX 法は, 通常の *ab initio* 乳化重合にそのまま適用できるほとんど唯一の C/LRP 法である. シード重合でブロックポリマーを合成しコアシェル型のナノ複合粒子を作製した. ザンテート末端を不活性化するためのチオール化やアルカン化を確立した. さらにブロックポリマー・楕形ポリマー・マイクロゲル・星型ポリマーなどの高分子設計とその応用についても紹介する.

1 はじめに

近年, 制御/リビングラジカル重合(C/LRP)技術の研究開発が著しい進展をみせている¹⁾. 高分子の分子量とその分布・末端官能基・複合構造などをコントロールする精密合成が, 特別な装置や条件を必要とせず従来の重合と同じような手段で行うことが可能であるため, 工業的な観点からも大きな注目を集めている^{2),3)}. 特にブロックポリマー・グラフトポリマー・星型ポリマー・ポリマーブラシ⁴⁾などの高度な分子設計が可能になることで, 刺激応答性ポリマー⁵⁾・熱可塑性エラストマー⁶⁾・立体特異性の付与⁷⁾・ナノ粒子の表面改質・高分子界面活性剤など新規な機能性高分子への応用が期待されている.

1980 年代以降, イニフェーター法^{8),9)}に始まり, ニトロキシル法(NMP)^{10)~12)}, 原子移動法(ATRP)^{13)~15)}, 可逆的付加開裂型連鎖移動法(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer polymerization: RAFT)¹⁶⁾, ザンテートの交換反応を用いた高分子設計(Macromolecular Design via Interchange of Xanthate: MADIX), ヨウ素移動重合法^{17),18)}, 有機テルル化合物を用いた重合法¹⁹⁾など種々の制御/リビングラジカル重合が開発されている. このうち比較的穏和な重合条件で, 環境負荷の大きい重金属なども使用しない RAFT/MADIX 法は,

実用レベルでみた場合には極めて有力な手段であるとみられている.

ジチオエステル $Z-(C=S)SR$ を用いる RAFT 法はオーストラリアの CSIRO 研究所により²⁰⁾, またザンテート(キシントゲン酸エステル, ジチオカルボナート) $Z'O-(C=S)SR$ を用いる MADIX 法は Zard らと Rhodia により²¹⁾, 1980 年代後半に時をほぼ同じくして研究され, 特許化されている(RAFT 法は DuPont 社より, MADIX 法は Rhodia 社より出願されている). 成長ラジカルが連鎖移動剤の $C=S$ 結合に付加してドーマント種となり, 可逆的な交換連鎖移動で再開してリビング的なラジカル重合が進行するメカニズムはどちらも共通である. ただ, ラジカルの付加反応において, 置換基に介在する酸素原子の有無により, 両者の連鎖移動定数・適合するモノマー種・適合する反応系は大きく異なっている. MADIX 法に用いるザンテートは, RAFT 法の代表的な連鎖移動剤に比べると連鎖移動定数 C_{tr} が 2~3 桁小さく²²⁾, 水を媒体とする乳化重合の系や, 酢酸ビニル²³⁾・*N*-ビニルピロリドン²⁴⁾などの非共役モノマーなど従来重合制御が困難とされてきたモノマー種への応用が可能である. 本報では, この MADIX 法の特徴と展望について紹介する.

2 ザンテートの構造と重合制御

2.1 反応機構

MADIX は, 可逆的連鎖移動剤(CTA)として Scheme 1 に示されるザンテート **2** を用いる制御/リビングラジカル重合(C/LRP)である^{21),25)~27)}. ジチオエステル **1**,

^{*1} ローディア日華(株) (☎910-8670 福井市文京 4-23-1)

^{*2} Rhodia Recherches et Technologies, Centre de Recherches et Technologies d'Aubervilliers(52, rue de la Haie Coq, 93308 Aubervilliers Cedex, France)

Scheme 1. General structures of chain transfer agents used in RAFT/MADIX polymerizations. R=leaving group, Z, Z', Z₁ and Z₂=activating group.

(I) : Initiation

(II) : Pre-equilibrium: transfer to xanthate: $C_{tr}(X)$

(III) : Re-initiation

(IV) : Main equilibrium: chain-to-chain transfer: $C_{tr}(P_nX)$

(V) : Termination

Scheme 2. General mechanism of MADIX polymerization.

ジチオカーバメート **3** やトリチオカーボネート **4** などを CTA として用いる可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合^{28)~32)} との違いは CTA のみであり、反応機構は Scheme 2 のように示される^{25),33)}。MADIX による重合における実際の重合条件は、連鎖移動剤を含む通常のラジカル重合条件とほぼ同様である。

重合初期では、まず通常のラジカル重合で用いられるアゾ系化合物や過酸化系化合物などの開始剤が分解し、生成した一次ラジカル ($\text{I}^\bullet$) がモノマーへ付加して成長ラジカル ($\text{P}_n^\bullet$) が生成する (k_i)。この成長ラジカル ($\text{P}_n^\bullet$) が CTA であるザンテート ($\text{S}=\text{C}(\text{OZ}')\text{SR}$) **2** の $\text{C}=\text{S}$ 結合に付加し (k_{add})、引き続き遷移状態の中間ラジカル **5** が β -開裂してマクロ CTA **6** と遊離ラジカル ($\text{R}^\bullet$) が生成する (k_{β})。重合を再開始できる ($k_{re-init}$) ように選択された遊離ラジカル ($\text{R}^\bullet$) は、通常のラジカル重合と同様に、さらにモノマーと反応して新たな成長ラジカル ($\text{P}_m^\bullet$) を形成する (k_p)。

準平衡状態 (Scheme 2(II)) においては、ただ CTA である MADIX 剤だけが消費されるだけなので、この準平衡状態が早ければ早いほど、重合の結果得られる数平均分子量は理論値により近づくことになる。理想的にすべての CTA が完全に重合初期において転化される場合には、式 (1) で予測できるようにモノマー転化率とともに分子量は直線的に増加することになる。

$$M_{n,th} = \left(\frac{[\text{M}]_0}{[\text{X}]_0} \right) \cdot M_{\text{MU}} \cdot \text{Conv.} + M_{\text{X}} \quad (1)$$

式 (1) 中、 $M_{n,th}$ は理論数平均分子量、 $[\text{M}]_0$ および $[\text{X}]_0$ はそれぞれモノマーとザンテートの初期濃度であり、 M_{MU} および M_{X} はそれぞれモノマー単位とザンテートの分子量、Conv. はモノマーの転化率である。ここで、式 (1) ではすべての成長鎖は CTA の R 基のみに由来すると仮定している。

成長ラジカル ($\text{P}_n^\bullet$) によるザンテート ($\text{S}=\text{C}(\text{OZ}')\text{SR}$) **2** の $\text{C}=\text{S}$ 結合への付加は、遊離ラジカル ($\text{R}^\bullet$) が十分安定

で立体障害性を有し、 β -開裂がおこりやすい場合には、ザンテートの活性基である Z 置換基 ($Z=OZ'$) による活性化に強く依存する。Scheme 2 に示されるように、連鎖移動定数 ($C_{tr}(X)$) は、連鎖移動速度定数 (k_{tr}) と成長速度定数 (k_p) により式 (2) のように定義できる³⁴⁾。

$$C_{tr}(X) = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad (2)$$

さらに連鎖移動速度定数 (k_{tr}) は、可逆的付加反応 (k_{add} , k_{-add}) と脱離反応 (k_β) から式 (3) で表されるので、

$$k_{tr} = \frac{k_{add} \cdot k_\beta}{k_{-add} + k_\beta} \quad (3)$$

式 (2) で定義される連鎖移動定数 ($C_{tr}(X)$) は、式 (4) のように表すことができる。

$$C_{tr}(X) = \frac{k_{add} \cdot k_\beta}{k_p (k_{-add} + k_\beta)} \quad (4)$$

ザンテートがすべて消費された後、マクロ CTA **6** は平衡状態 (Scheme 2 (IV)) に入り、ドーマントと活性成長ラジカル間で ω -ザンテート基が連鎖移動する。この平衡状態における連鎖移動定数 ($C_{tr}(P_n X)$) は、準平衡状態における連鎖移動定数 ($C_{tr}(X)$) とは異なっていることが考えられる。すなわち、中間ラジカル **7** を介して生成する 2 種類の成長ラジカル ($P_n^\bullet$ および $P_m^\bullet$) はほとんど等価と見なすことができるので、式 (4) において $k_{-add} = k_\beta$ と仮定すると、平衡状態での連鎖移動定数 ($C_{tr}(P_n X)$) は式 (5) で表すことができる。

$$C_{tr}(P_n X) = \frac{k_{add}}{2k_p} \quad (5)$$

退化的連鎖移動と呼ばれるこの活性成長ラジカル ($P_n^\bullet$ および $P_m^\bullet$) とドーマントの平衡状態 (Scheme 2 (IV)) において、活性成長ラジカルとドーマントの連鎖移動が十分速く、活性成長ラジカルの濃度が低い状態では成長速度の均一化が実現され、結果として分子量分布 (M_w/M_n) の狭い系が得られることになる。適切な条件下においては、再結合 (k_{rec}) や不均化 (k_{td}) といった不可逆反応による停止反応を最小限に留めることができるが、重合速度を高めるためにラジカル濃度を上げると、停止反応が発生する確率が高まり、結果としてモル分子量分布は幅広くなるであろう。

したがって、MADIX による重合で最適な結果を得るためには、1) CTA (ザンテートおよびマクロ CTA) と成長ラジカルが速やかに連鎖移動をおこすこと、すなわち $C_{tr}(X)$ および $C_{tr}(P_n X)$ が十分大きいこと、2) 使用する開始剤の濃度は、重合を完遂するのに必要十分な濃度でかつザンテートと比較して十分低くする (典型的に 10 mol.% 以下) こと、すなわち重合は進むが停止反応の発生確率が最小であるようにすること、の 2 条件を完全に満たすことが必要である。したがって、使用するモノマーとザンテートの組合せによって、MADIX による重

Figure 1. Theoretical evolution of the (a) number average degree of polymerization DP_n and (b) $PDI = M_w/M_n$ vs monomer conversion for different C_{tr} in a polymerization following a degenerative transfer mechanism.

合の有効性が大きく変動することは明らかである。

議論を簡略化するために、ここで準平衡状態 (Scheme 2 (II)) での連鎖移動定数 ($C_{tr}(X)$) と平衡状態での連鎖移動定数 ($C_{tr}(P_n X)$) が等しいと仮定すると、モノマーの転化率に対する数平均分子量 (M_n) および多分散度 (PDI : polydispersity index) を予測することができる。数平均重合度を DP_n とすると、 DP_n は式 (6) のように表すことができる。

$$DP_n = \frac{[M]_0}{[X]_0} \cdot \frac{Conv.}{1 - (1 - Conv.)^{C_{tr}(X)}} \quad (6)$$

このような重合の場合、最終的に多分散度 (PDI) は、 $1 + 1/C_{tr}(P_n X)$ で表すことができる³⁵⁾。モノマー転化率に対して重合度 (DP_n) および多分散度 (PDI) を異なる C_{tr} についてプロットしたものが Figure 1 である。Figure 1 (a) に示すように、 C_{tr} 値が大きければ大きいほどモノマー転化率に対する重合度は理論値に近づき、転化率とともに直線的に増加する。したがって、連鎖移動定数 ($C_{tr} = k_{tr}/k_p$) が 10 以上といった、モノマーが消費される以上の速度で CTA が消費される場合には、モノマー

Figure 2. Structure of xanthates used in MADIX polymerization.

転化率とともに数平均分子量(M_n)が直線的に増加する。また、モノマー転化率に対する多分散度(PDI)も C_{tr} の値に大きく影響を受けることが Figure 1(b) から明らかである。連鎖移動定数($C_{tr}=k_{tr}/k_p$)が 10 以上で、ラジカル濃度を低く保つことで停止反応を無視することができる場合には、PDI は 1.2 程度となり、分子量分布は狭いまま、転化率とともに数平均分子量(M_n)は直線的に増加することになる。逆に C_{tr} が 1 またはそれ以下の場合は、数平均分子量は速やかに上限値に達し、多分散度($PDI=M_w/M_n$)も 2 近傍の値となる。転化率が高くなったとしてもこの状態は変わらず、値はほぼ一定となる。

したがって、一般に 50 以上の C_{tr} をもつ RAFT 剤と異なり C_{tr} が 0.01~3 程度であるザンテートの場合は²⁹⁾、 C_{tr} に大きな影響を及ぼす Z 置換基および R 置換基の選択が分子量および分子量分布の制御において極めて重要となる。これまでに、Figure 2 に示すように、50 を越えるザンテートが MADIX による重合で検討されている。

2.2 脱離基(R 置換基)効果

ザンテートの R 置換基は、よい脱離基であると同時に、モノマーとの再開始重合を効率的におこなうことが求められる。したがって、用いるモノマー、遊離ラジカルの安定性や立体障害性、極性といった要因を考慮して R

置換基を選択する必要がある。R 置換基は、活性基である Z 置換基と比較して中間ラジカルの安定化にはほとんど寄与しないが、スチレンおよびアクリル酸エチルを用いた O-エチルザンテート系による重合検討において、R 置換基の構造により C_{tr} 値が大きく変化し、モノマーの転化率に対する数平均分子量の増加傾向に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなっている (Table 1, Figure 3)³⁶⁾。今日では一般的に、クミル基、シアノイソプロピル基、プロピオニル基が、RAFT/MADIX 重合系で再開始反応を最も効果的にする置換基と考えられている^{16), 25), 31), 33), 37), 38)}。

O-エチルザンテート 10, 12-20 を用いた MADIX によるスチレン³⁶⁾、アクリル酸エチル^{33), 36)}の重合において、付加反応速度定数(k_a)は、主に活性基である Z 置換基(Z=OEt)に影響を受けると考えられるので、検討で得られた結果は、ザンテートの脱離基である R 置換基の脱離のしやすさ、すなわち、 $k_{tr}/k_{add}=k\beta/(k_{-add}+k_\beta)$ と直接相関があると見なすことができる。たとえば、スチレンの重合においてザンテート 10 を用いた場合には、88.9%のモノマー転化率において得られた数平均分子量は 8000 であり、予想された理論数平均分子量 1050 と比較して大きくなっており (Table 1)、重合過程においてザンテート 10 の消費が緩慢でかつ不完全であることが

Table 1. M_n and $PDI = M_w/M_n$ for the polymerization of styrene (St) and ethyl acrylate (EA) in the presence of xanthates

Entry	Monomer	Xanthate	Time (h)	$M_{n,th}^{a)}$	$M_n^{b)}$	$PDI (M_w/M_n)$	Conversion ^{c)} (%)
1	St ^{d)}	10	2	1050	8000	2.03	10.2
2	St	10	48	7350	8800	2.12	85.6
3	St	10	90	6550	8150	2.01	76.3
4	St	13	0.5	630	8100	2.04	3.2
5	St	14	0.5	650	6050	2.06	3.8
6	St	15	0.5	530	4650	2.07	2.1
7	St	16	48	7700	8050	2.00	88.9
8	St	18	48	7700	7950	1.98	89.1
9	St	20	1	1050	1700	1.85	10.2
10	St	20	48	7600	7600	2.41	88.9
11	EA ^{e)}	10	0.17	1150	5700	1.81	11.6
12	EA	10	3.5	7940	7290	1.77	96.5
13	EA	19	1	2160	1990	2.11	24.0
14	EA	19	5.5	8200	7500	1.57	98.8
15	EA	20	0.5	1100	1400	2.05	11.4
16	EA	20	4	7320	8100	1.53	89.1

^{a)} $M_{n,th} = ([M]_0/[Xanthate]_0) * (\text{monomer conversion}) * (M_w)_{\text{Monomer}} + M_w \text{ of the xanthate}$ (assuming a complete consumption of xanthate and a negligible contribution of the initiator derived chains). ^{b)} Measured by GPC in THF. Molar mass measurements were based on PS standards. ^{c)} Conversion was determined gravimetrically. ^{d)} Bulk polymerization. $[St]_0 = 8.7 \text{ M}$, $[Xanthate]_0 = 10.9 * 10^{-2} \text{ M}$, $T = 110^\circ\text{C}$. ^{e)} Toluene was used as solvent. $[EA]_0 = 4.6 \text{ M}$, $[Xanthate]_0 = 5.75 * 10^{-2} \text{ M}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Figure 3. M_n evolution during polymerization of (3a) St and (3b) EA in the presence of xanthates with various leaving groups R.

うかがえる。この現象は、ザンテート **10** の C_{tr} が 1 以下 ($C_{tr}(\mathbf{10}) = 0.89$) であるという事実によっても説明することができる。ザンテートの連鎖移動活性は、Scheme 3 に示すように、ザンテート **10** $\div$ **12** $<$ **13** $<$ **14** $\div$ **16** $<$ **15** $\div$ **17** $<$ **18** $<$ **19** $<$ **20** の順で大きくなっていることから、電子吸引基を導入することにより、ザンテートの反応性を向上させることができる。ザンテート **10** のエチル基をクロロフェニル基に変更したザンテート **16** では、 C_{tr} 値が 0.89 から 1.65 に上昇し、ザンテート **10** のメチル基を 1-エトキシカルボニル基に変更したザンテート **17** では、 C_{tr} 値が 0.89 から 2 に向上する。さらに置換度を増した三級 R 基をもつ O-エチルザンテートの場合、スチレンの重合においてさらに活性が増し、シアノイソプロピル基を有するザンテート **20** が 6.8 と最も高い C_{tr} 値を示した。ジチオエステルの場合と同様にザンテートの場合も、遊離ラジカル ($R^\bullet$) がより置換され、かつ安定化されれば、連鎖移動定数 (C_{tr}) は高くなる^{16),25),31),33),37),38)}。また、Mayo 法^{39),40)} や CLD (Chain length distribution) 法^{41)~43)} で求めた C_{tr} 値を考慮に入れ予測した数平均分子量の値と、実験的に得られた数平均分子量の値が高い相関性を示したことは特筆に値する³⁵⁾。

ただ一方で、得られたポリマーの PDI は 1.9~2.4 と、ザンテート非含有系における重合による典型的な分布と同様であり、R 置換基の効果が分子量分布にはほとんど影響を及ぼさないことを示している。これは退化的連鎖移動と呼ばれる活性成長ラジカル ($P_n^\bullet$ および $P_m^\bullet$) とドーマントの平衡状態 (Scheme 2 (IV)) において、活性

Scheme 3. The R-group effect.

成長ラジカルとドーマントの連鎖移動が十分速くない状態、すなわち $C_{tr}(P_nX)$ が低いことを示唆している。Catala ら⁴⁴⁾ が算出した *S*-ポリスチリル-*O*-エチルザンテートの $C_{tr}(P_nX)$ は 0.8 であり、ザンテート **12** の C_{tr} 値 (0.82) と極めて近い値であった³⁶⁾。これはすなわち、ザンテート **12** のフェニルエチル基は、ポリスチリル鎖とほぼ同等の脱離活性を示していることになる。実際、実験から得られた最終的な PDI と、Müller ら³⁵⁾ により提唱された、緩慢な平衡状態におけるリビングラジカル重合の多分散度の式 (7) から得られる値はともに 2 近傍であり、よく合致している。

$$PDI = 1 + \frac{1}{C_{tr}(P_nX)} \quad (7)$$

2.3 活性基 (Z 置換基) 効果

Z 置換基は準平衡状態 (Scheme 2 (II)) および平衡状態 (Scheme 2 (IV)) における中間ラジカル **5**, **7** の安定性に強い影響を及ぼすことから、安定性を高める置換基を導入することが中間ラジカルの生成にとって好ましく、ひいてはラジカル付加に対する $S=C$ 結合の反応性を高めることにつながる。ただし、再開始反応を誘導するために遊離ラジカル ($R^\cdot$) を脱離させなければならないので、中間体の安定性は最適化されなければならない。

R 置換基が 1-エトキシカルボニルエチル基であり、異なる電子密度、立体障害性を有する Z 置換基を導入した種々のザンテート ($EtOCOCH(CH_3)S(C=S)OZ'$) **10**, **21–27** を用いて、成長ラジカルに対する $C=S$ 二重結合の反応性 (k_{add}) の違いをスチレン重合系で検証した

(Table 2, Figure 4)^{45), 46)}。

まず、ザンテート **10** およびザンテート **21** の結果から、*O*-アルキル鎖の鎖長は、数平均分子量 (M_n) および分子量分布 (PDI) には影響を及ぼさないことが注目される。酸素原子に対して α 位に *tris-t*-ブチルフェニル基のような嵩高基を導入したザンテート **22** では、ザンテートの $C=S$ 結合への成長ラジカルの付加が阻害され、得られた数平均分子量は 60500 と、理論値である 4530 よりも遙かに大きい値であり、MADIX 剤としては不適であることが示された。スチレンおよびアクリル酸エチルの重合において、ザンテートの連鎖移動活性は、Scheme 4 に示すように、ザンテート **22** $\ll$ **26** $<$ **10** $\approx$ **21** $<$ **25** $<$ **23** $\approx$ **24** $<$ **27** の順に大きくなっていることから、パーフルオロアルキル基の鎖長はザンテートの活性にはほとんど影響はなく、酸素原子に結合した α 炭素に導入したジエトキシホスホニル基よりもパーフルオロアルキル基の方がザンテートを活性化させることがわかる。特にザンテート **27** では、モノマー転化率が 10% 以下でザンテートが完全に消費され、重合初期からモノマー転化率の増加とともに数平均分子量が理論直線上にのっている (Figure 4) など、ザンテート **23** やザンテート **24** と比較して連鎖反応が活性化していることから両置換基による協同効果が認められる。ただし、ジエトキシホスホニル基単独ではザンテートの活性化には不十分であり、ザンテート **27** の CF_3 基をそれぞれ水素およびメチル基で置換したザンテート **25**, ザンテート **26** の連鎖移動定数は低下する。ザンテート **26** よりもザンテート **25** がより活

Table 2. M_n and $PDI = M_w/M_n$ for the polymerization of styrene (St) and ethyl acrylate (EA) in the presence of xanthates

Entry	Monomer	Xanthate	Time (h)	$M_{n,th}^{a)}$	$M_n^{b)}$	PDI (M_w/M_n)	Conversion ^{c)} (%)
1	St	none	48		376000	2.26	97.8
2	St ^{d)}	10	2	1050	8000	2.03	10.2
3	St	10	48	7350	8800	2.12	85.6
4	St	10	90	6550	8150	2.01	76.3
5	St	23	2	900	2650	1.93	7.8
6	St	23	90	5750	5600	1.57	65.8
7	St	25	1	1150	5250	1.98	9.8
8	St	25	24	6750	6850	1.90	77.0
9	St	26	1	950	6500	2.05	7.2
10	St	27	5	900	1100	1.10	7.4
11	St	27	116	6100	6200	1.15	73.7
12	EA ^{e)}	10	0.17	1150	5700	1.81	11.6
13	EA	10	3.5	7940	7290	1.77	96.5
14	EA	21	0.4	1450	5640	1.76	13.7
15	EA	21	2	7760	7320	1.73	92.5
16	EA	22	1.5	4530	60500	1.63	51.0
17	EA	23	0.33	1150	2950	1.90	11.0
18	EA	23	2.33	7650	7950	1.42	91.8
19	EA	23	1	7000	7000	1.52	84.1
20	EA	24	1.5	8400	7100	1.41	81.8
21	EA	27	0.25	1100	900	1.26	8.6
22	EA	27	0.42	4400	4400	1.12	49.6
23	EA	27	1	7000	6900	1.14	82.6

^{a)} $M_{n,th} = ([M]_0/[Xanthate]_0) * (\text{monomer conversion}) * (M_w)_{\text{Monomer}} + M_w$ of the xanthate (assuming a complete consumption of xanthate and a negligible contribution of the initiator derived chains). ^{b)} Measured by GPC in THF. Molar mass measurements were based on PS standards. ^{c)} Conversion was determined gravimetrically. ^{d)} Toluene was used as solvent. $[St]_0 = 8.7$ M, $[Xanthate]_0 = 10.9 * 10^{-2}$ M, $T = 110^\circ\text{C}$. ^{e)} Toluene was used as solvent. $[EA]_0 = 4.6$ M, $[Xanthate]_0 = 5.75 * 10^{-2}$ M, $T = 80^\circ\text{C}$.

性化されていることから、メチル基のような電子供与基が α 炭素に導入されることにより、 $C=S$ 二重結合が安定化され結果として連鎖移動定数が低下しているものと考えられる。

Z置換基はまた Figure 4b に見られるように、PDI に劇的な影響を与えている。O-エチルザンテートの穏やかな反応性は Scheme 5 に示すように、酸素原子の孤立電子対と $C=S$ 二重結合との共役効果で説明することができる。ザンテートの場合、Z' 置換基にフルオロアルキル基を導入することにより、ザンテートの連鎖反応を活性化させる、すなわち $C_{tr}(X)$ および $C_{tr}(P_nX)$ を高めることができ、たとえばスチレン重合系の場合、PDI を約 2 (ザンテート 10) から 1.6 (ザンテート 23)、1.2 (ザンテート 27) のように著しく低下させることが可能である。これは、電子吸引基のような置換基により Scheme 5 で示した共役効果が、かなり低減されていることで説明することができる。

2.4 MADIX の適用領域

これまで述べてきたように、ザンテートは PDI や分子量を制御することが可能であるが、PDI や分子量はザンテートの置換基とともに重合に用いるモノマーに

よっても左右される。言い換えれば、万能な MADIX 剤 (RAFT 剤) は存在し得ないのであり、適用する重合系に応じて最適な MADIX 剤 (置換基) を選択することが重要である。酢酸ビニルやその誘導体のように成長ラジカルの反応性が高ければ高いほど、反応性が穏やかな O-エチルザンテートで重合を良好に制御することが可能である。一方で、アクリル酸やアクリル酸エステルの場合は多少改善されるものの、スチレンの場合には反応性が穏やかすぎるために最適なザンテートを用いなければ重合を最適に制御することが困難である。また、メタクリル酸由来のポリメタクリルラジカルのように反応性に乏しいラジカルの場合は、(O-エチル)ザンテートが有効に機能しないことには注意が必要である^{25),30),36)}。

3 ザンテートと乳化重合

3.1 リビングラジカル重合の乳化重合への展開

高分子のサブミクロン～ナノコンポジット材料の合成には、幅広い適応性があり工業的な実用性に特に優れた乳化重合が広く利用されている。水を媒体とすることで、揮発性有機化学物質 (VOC) の発生もほとんどなく、溶媒コスト面でのメリットもある。水に分散された微粒

Figure 4. M_n evolution during polymerization of (4a) St and (4b) EA, (4c) PDI evolution for St polymerization in the presence of xanthates with various Z' groups.

Scheme 4. The Z-group effect.

Scheme 5. Canonical forms of xanthates.

子はそのまま水系のコーティング剤や生化学的な用途などにも応用することができる⁴⁷⁾。リビングラジカル重合を乳化重合に適用することができれば、高分子自体の鎖長・構造制御の面からだけでなく、高次構造としての粒

子形・ハイブリッド化・モルホロジーコントロールの面からもより精密な設計が可能となるであろう。

ラジカルどうしでおこる停止反応を無視できる程度にまで抑えることが，“リビング”ラジカル重合であるための要件である。そのためには、ラジカルの不安定性を何らかの手段で制御しなければならないが、そうするとどうしても重合速度は遅くなってしまう。この難題を解決するためには、乳化重合は極めて有力で実用的な手段である。成長ラジカルが、微小体積中に隔離される（コンパートメンタリゼーション）効果によって、ポリマー粒子中で二分子停止反応がおこりにくくなり，“死んだ”ポリマー濃度は減少する。スチレンの場合では粒子径が 100 nm 以下になると、ラジカルのゼロワン系、コンパートメンタリゼーションが展開するといわれている⁴⁸⁾。溶液重合だと、重合速度を上げるためには開始剤濃度を上げることになるが、必然的に数平均分子量も小さくなる。乳化重合の場合は、重合速度を粒子数に比例して大きくすることができるので、十分な重合速度と高い数平均分子量を両立することが可能になるのである。

リビングラジカル重合には幾通りもの手段があるが、必ずしも乳化重合に適しているというわけではない。反応系には必ず 2~3 の異なる相が存在するので、連鎖移動を媒介する化学種は、相への分配と相間移動に適合しなければならない。また核形成の段階と生成した粒子の安定性にも関与することになる。ニトロオキサイド媒介重合(NMP)では、高温の反応条件が必須でラテックス粒子の凝集がおこりやすく粒子径が異常に大きくなる²²⁾。原子移動ラジカル重合(ATRP)では、多価の金属イオンとドデシルサルフェート(SDS)のようなアニオン系の乳化剤との相互作用により、コロイド系が不安定化し分子量分布が広がる。連鎖移動定数の大きな可逆的付加開裂型重合(RAFT 剤; $C_{tr} > 1000$)の場合は、同様に高分子量で分子量分布の広いポリマーになる。乳化剤 SDS を使用した系で、重合初期に赤い分離層ができることが観察され、重合速度は著しく遅くなって凝集物の発生も多い²⁵⁾。高い連鎖移動定数とその疎水性のため重合初期に発生した RAFT 剤の反応したオリゴマーが大粒子を形成するためと考えられている。安定なエマルションを得るためには非イオン性界面活性剤を大量に使用しなければならないが、当然ポリマーの物性には大きな影響がある^{16), 49)}。

RAFT 重合系において、ミニエマルション重合は有力な代替手段であるが、粒子径分布の制御が難しい。そこで、 C_{tr} 値の低いゼンテートを用いる方法、すなわち MADIX の乳化重合への応用が検討されている。

3.2 MADIX の乳化重合への応用

ゼンテートについて、スチレンの乳化重合での挙動が

詳しく調べられている²²⁾。乳化剤として SDS、重合開始剤として過硫酸ナトリウム(PPS)を用い、 C_{tr} がスチレンに対して約 0.8 の 1-(*O*-ethylxanthyl) ethylbenzene (**12**)の存在下で、*ab initio* 乳化重合を行った。

SDS, PPS, およびゼンテート **12** の濃度を変えて、重合速度・粒度分布・分子量分布に与える影響を検証した。ゼンテート **12** と開始剤の濃度を上げると、粒度分布は狭くなり平均粒子径は小さくなる。乳化重合の初期、核形成の段階で、ゼンテート **12** から解離したラジカル $R^{\bullet}$ が成長粒子から脱出し、乳化剤ミセルに再侵入して、新たな粒子が発生したと考えられる。開始剤の濃度が十分高いときは、水相での停止反応が支配的になり、新粒子を形成する再侵入の確率は低くなる。重合速度は、SDS の濃度が高くなる程大きくなった。開始剤濃度が低いときは、ゼンテート **12** の濃度が高くなると、脱出したラジカルの再侵入によって成長粒子のポリマーラジカルが停止することで、重合速度が遅くなる。数平均分子量は、理論値のほぼ 2 倍になった。考えられる要因としては、ゼンテート **12** のモノマー滴から粒子への拡散の抑制もしくは加水分解などの化学的な不活性化もあるが、前者は移動速度計算から、後者は重合度が高くなるに連れて理論値に収束していく傾向から否定された。このゼンテートが界面活性を有しているため、粒子の界面に局在化して、成長ラジカル鎖の周りの濃度がより低くなっているためと推定されている。

Monteiro らは、ブチルアクリレートの *ab initio* 乳化重合にゼンテート **12** を用い、その濃度が高くなるほど平均粒子径と数平均分子量は減少し、単位体積当たりの粒子数が増えることを確認している⁵⁰⁾。導入期が長くなり初期の重合速度は遅くなるが、いずれの場合も、重合開始 50 分でモノマー転化率(モノマー濃度 30%)は 95% を越えており、重合時間自体への影響はほとんどない。

Charmot らは、スチレンおよびブチルアクリレートの MADIX 法により行った乳化重合において、MALDI-TOF 質量分析法により数平均分子量を測定し、数万~10 万の範囲で理論値と実験値がよく一致することを確認している²⁵⁾。

ただし、2 章で述べたように乳化重合においても連鎖移動定数の小さい MADIX 法では PDI はせいぜい 2.0 程度である。 $C_{tr}=3.8$ の Ethyl-2-(*O*-trifluoroethylxanthyl) propionate (**23**)を用いたスチレンの *ab initio* 乳化重合でようやく 1.5 以下の PDI が得られている⁵⁰⁾。

3.3 シード乳化重合への応用

3.2 節のゼンテート **23** が粒子表面に局在化しているという考察は、リビングラジカル重合で合成したポリスチレンエマルションをシード粒子とするアクリル酸ブチルとメタクリル酸アセトアセチル混合物とのブロックポリマーを合成し、75%のブロックポリマーを含むコアシェ

Figure 5. Core-Shell block-copolymer nanostructure synthesized with a narrow particle size distribution and Mn distribution using xanthate with low activity.

ル型のモルホロジーが形成されたことから支持されている²²⁾。

Smulders らは、このようなシード重合により、動力学的な解析を行った⁵¹⁾。γ線をういた放射線分解法により脱出速度定数を直接測定して、その値はザンテートが増えるに従い増大することを確認した。逆に乳化重合の定常状態での侵入速度定数は、ザンテートが増えるに従い減少した。ここで用いた2種のザンテートも界面活性を有しており粒子表面に局在化していることを裏づける結果であった。

通常、乳化重合法によって合成したポリメチルメタクリレート (PMMA) 微粒子をシードとして用い、セミバッチプロセスで、コアシェル構造のナノ複合粒子の合成を行っている⁵²⁾。PMMA 粒子にスチレンを膨潤させて、まず制御/リビングラジカル重合を MADIX 法により行い、ついで枯渇添加法によりブチルアクリレートを加えて高純度のブロックポリマーを合成した。この方法により分子量・粒度分布・粒子数ともにコントロールされたコアシェル粒子の調製に成功している (Figure 5)。最初に重合の場として用いた PMMA は、最終的な粒子全体から見るとごく少量であり、粒子物性にほとんど影響を与えない。

また、ザンテートを用いてスチレンのシード粒子を合成し、ついでブチルアクリレートとアセト酢酸エチルメタクリレートをランダムまたはブロック共重合したコアシェル粒子のフィルム物性が調べられている⁵³⁾。1,6-ヘキサメチレンジアミンによる架橋サイトをテラーメドで自由に導入できるが、架橋の有無にかかわらず、フィルムの応力-ひずみ曲線の物性は、単なるポリマーの混合の力学物性よりもはるかに優れている。

精密なナノ構造で制御された高分子微粒子が水系で得られたということは、ドラックデリバリーやバイオセンサーなど多くのデバイスの開発に新たな道を開くものとして注目される。

3.4 ブロックポリマーの乳化重合への応用

構造を精密に制御した両親媒性のブロックポリマーは、ラテックス製造時の乳化剤として用いた場合フィルムの耐水性を著しく改善するものとして注目されている。ATRP のミニエマルジョン重合で合成する研究例が報告されている⁵⁴⁾。

MADIX 法を用いて両親媒性の高分子を設計通りに合成し、乳化重合用乳化剤としての適性を検討した⁵⁵⁾。制御/リビングラジカル重合の手法により、ブチルアクリレートとアクリル酸 (またはアクリルアミド) でモル比 60/40, 30/70, 20/80, 数平均分子量 5000 および 15000, の高分子界面活性剤を合成し使用することで、St/BA/AA ポリマー濃度 71.5% のラテックスが安定に得られた。親水性ブロックの比率が高くなるほど、また高分子乳化剤の使用濃度が大きくなるほど系の粘度は大きくなり、通常の乳化剤よりも優れた機械安定性が確認された。

Figure 6 に示したように、疎水性ブロックは完全にラテックスのポリマー粒子に吸着しており、親水性ブロックは粒子表面の濃度が高くなることにより、マッシュルーム型からブラシ型への転換がおけると推定されている。

4 ザンテート末端の不活性化方法

4.1 ザンテート末端の不活性化

ザンテート (R-S(C=S)OZ') の可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 機構に基づく制御/リビングラジカル重合は、より精密に制御された複雑なポリマー構造を実際に工業レベルで実現する最も有望な手段の一つであるが、MADIX 法により合成したポリマーはザンテート末端を有しており、不活性化処理を行わない場合には、経時もしくは強酸・強アルカリ中や紫外線照射下といった特異的な条件において分解が進む可能性があるという欠点がある。実際に、経時におけるこの制御不能な分解反応によって、人や環境に対しておそらく毒性を有し、悪臭を放つカルボニルスルフィドのような低分子硫黄含有物が副生することが報告されており^{56)~62)}、こうした意図しない副反応を抑え、MADIX により重合した (コ) ポリマーの寿命を延ばす種々の処理法が検討されてきた。

ザンテート末端の化学修飾法は、Scheme 6 に示すように大きく3種類に大別される。オゾン含有ガスによる酸化⁶²⁾、イオン開裂などによるチオール化、ラジカル還元法によるザンテート末端の完全脱離化によりアルカンを得る方法である。本報では実用的な観点から、Scheme 7 に示す熱分解反応によるチオール化とラジカル還元によるアルカン化を主に紹介する。

Figure 6. Hydrodynamic volume of a latex particle with amphiphilic block copolymers as surfactant.

Scheme 6. Methodologies of deactivate xanthate end groups.

4.2 チオール化によるザンテート末端不活性化

末端チオール化の手法としては、アミン⁶³⁾やアンモニア⁶⁴⁾によるアミノリシス⁵⁹⁾や、 LiAlH_4 ⁶⁵⁾による還元方法が検討されてきたが、より実用的な観点から熱的単分子脱離反応である Chugaev 反応⁶⁶⁾を MADIX 法で得たポリマーに応用し、ポリマーのザンテート末端をチオール末端へ転化することが可能である^{56)~60)}。アミノリシスや還元反応によるチオール化では、ポリマーとは別にアミンや還元剤などの化合物が必要となるが、Chugaev 反応ではそのような後添加する化合物は不要であり、単なる熱による転化反応を利用する。

熱による単分子脱離反応、通称 Chugaev 反応は Scheme 8 のように進行することが知られている。単にザンテート末端ポリマーを加熱することにより、ザンテートの熱分解が起こり、 $\text{R}_1\text{R}_2\text{HC}-\text{CR}_3\text{R}_4-\text{O}-(\text{C}=\text{S})-\text{SR}$ からオレフィン ($\text{R}_1\text{R}_2=\text{R}_3\text{R}_4$)、酸化硫化炭素 ($\text{O}=\text{C}=\text{S}$) そしてチオール (RSH) が生成する。興味深いことに、この単分子脱離反応で生成する副生成物は揮発性であり、単に加熱し蒸発させることで完全に系外に除くことができる。

O-エチルザンテートを用いた数多くの検討により、C-O 結合の基本的な特性から Chugaev 反応は高温時

Scheme 7. Process for the preparation of xanthate-terminated PDMS and subsequent reactions.

Scheme 8. The Chugaev reaction.

にのみおこることが知られている。より低温条件下で Chugaev 反応を実現するために、Scheme 7 に示したように、種々の二級ザンテート末端を有するポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いて置換基効果の検討を行った。反応温度に応じてトルエン (100°C)、クロロベンゼン (130°C)、シクロヘキサノール (160°C)、*o*-ジクロロベンゼン (180°C) などの溶媒を選択し、1 時間反応後のチオール化度を検証した (Table 3)。ザンテートの Z' 置換基が 1-メチルプロピル基の場合は、180°C においてのみチオール化が進行し、1,2-ジメチルプロピル基やシクロヘキシル基の場合は 160°C でほぼ進行し、1-フェニルエチル基の場合には 130°C で反応が完全に進行することが

判明したため、ザンテート末端ポリスチレン、ザンテート末端ポリ *t*-ブチルアクリレート、両末端ザンテートを有する PDMS と *t*-ブチルアクリレートから調製したトリブロック P(*t*-BuA)-PDMS-P(*t*-BuA) への応用を行い、そのすべてに対して 180°C で 1 時間処理することにより、チオール化が完全に進行していることを ¹H NMR で確認した。

Chugaev 反応によるチオール化は、生成したチオールの C-S 結合により、ポリマー末端の安定性を高め、またチオールという極めて反応性の高い官能基を導入する簡便な手法である。このチオール化はザンテートに特有のものであり、制御/リビングラジカル重合 (C/LRP) の

Table 3. Dethiocarboxylation reactions on PDMS bearing different xanthate terminal groups at various temperatures

Temperature (°C)			
	100	130	160	180
Z 1-methylpropyl		No reaction	No reaction	
2-methylcyclohexyl	No reaction	No reaction	40% RSH formation	100% RSH formation
1,2-dimethylpropyl/cyclohexyl			>90% RSH formation	
1-phenylethyl	No reaction	100% RSH formation

Scheme 9. Peroxide-induced radical reduction.

機構としては基本的に同一である RAFT 法で用いられるジチオエステル，トリチオカーボネートなどのチオカルボニル誘導体では適用できないことは特筆に値する。

4.3 ラジカル還元法によるザンテート末端不活性化

MADIX 法により得られる(コ)ポリマーはさまざまな用途への応用展開が期待されるが，末端にザンテート基由来の硫黄原子を有するために，その使用にあたっては，少なくとも硫黄原子に由来する色，臭気，さらにジチオ基の反応性が障害となり得るため，ポリマー鎖末端から完全に硫黄原子を除去することがしばしば求められる。ザンテート末端を完全に脱離させアルカンを得る方法としては，ラネーニッケル⁶⁷⁾や Bu_3SnH ⁶⁸⁾などの金属触媒を用いて行う還元法が用いられてきたが，系外への除去が困難でかつ高価な有毒金属化合物を使用する点で実用上問題があった。金属の使用を避ける手法として，Scheme 9 に示すように，過酸化物開始剤と二級アルコールを併用することによりザンテート基を水素原子に置換しアルカンを得られることが Zard らにより報告された^{69),70)}。

実際，筆者らは両末端に *O*-エチルザンテートを導入した PDMS および MADIX 法で重合したポリアクリル酸を用いて，過酸化物開始剤および水素ドナーとしての二級アルコールの組合せにより，ザンテート末端を効率

的に脱離できることを確認している。検討は，ジラウリルパーオキサイド (DLP) を 2-プロパノール中 80°C，ジ-*t*-ブチルパーオキサイド (DTBP) を 2-オクタノール中 175°C，ジ-*t*-ブチルシクロヘキシルパーカーボネート (DTBCP) を 2-プロパノール中 60°C で Scheme 7 に示したように行い，¹H NMR，¹³C NMR，GPC (290 nm) による分析で，ザンテート末端が完全に除去されていることを確認している。2-プロパノール中での DLP による還元脱離において，ラウリン酸と *S*-ウンデシル-*O*-エチルザンテート副生成物の発生が確認されており，その高い沸点から蒸発による除去は困難なので，別の精製手順が必要である。DTBP の場合には低分子量の副生成物が得られるので，単に 80~100°C で減圧留去することにより，ポリマーから副生成物を完全に除くことができる。

最近では Boivin らにより，亜リン酸ジエチルとラジカル開始剤の組合せや次亜リン酸のアモニウム塩とラジカル開始剤の組合せによる *O*-エチルザンテートの還元脱離が報告されている⁷¹⁾。

5 MADIX 技術の展開

5.1 MADIX による高分子設計

MADIX 技術による制御/リビングラジカル重合 (C/LRP) では Figure 7 に示したように，数多くのモノマーが使用できることから，*N*-ビニルカルバゾール (NVC)^{72),73)}や *N*-ビニルピロリドン (NVP)²⁴⁾のように，これまで C/LRP であまり検討されていなかったモノマーでの応用検討例が今後さらに増えていくことも期待

R ₁		Abbreviation	R ₂		Abbreviation	R ₃		Abbreviation
H		St	H		AA	CH ₃		VAc
OA _c		pAcSt	CH ₃		MA	C ₂ H ₅		VProp
SO ₃ ⁻ Na ⁺		NaSS	C ₂ H ₅		EA	(CH ₃) ₃		VPiv
B(OH) ₂		VPBA	C ₄ H ₉		BA	C ₈ H ₁₉		VneD
t-BOC-O		tBOCOS	(CH ₃) ₃		tBA	C ₁₀ H ₃₇		VSte
			C ₈ H ₁₇		2-EHA			
			C ₂ H ₄ OH		2-HEA			
			C ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂		2-DMAEA			
			C ₂ H ₄ N ⁺ (CH ₃) ₃ CH ₃ SO ₃ O ⁻		2-DMAEA MS QUAT			
			C ₂ H ₄ Rf		FA			
					AcMor			NVP
R ₄	R ₅	Abbreviation	R ₆	Abbreviation				NVF
H	H	VAc	H	VPA				
H	CH(CH ₃) ₂	VProp	CH ₃	DMVP				
CH ₃	CH ₃	VPiv						
H	C(CH ₃) ₂ CH ₂ SO ₃ H	VneD						
H	C ₃ H ₆ N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻	VSte						
								NVC

Figure 7. List of monomers compatible with MADIX technology.

Figure 8. Complex architectures made by MADIX technology.

されるが、今や MADIX は、Figure 2 に示したように、用いる CTA の構造や反応をデザインすることにより、Figure 8 に示すようなブロックコポリマー、櫛型ポリマー、星型ポリマーなどの複雑な構造の機能性高分子を意図した通りに合成するツールとして非常に有用である。

5.1.1 末端反応性ポリマー

他のリビング重合とは異なり、MADIX では、RAFT と同様にさまざまな反応性置換基（一級および二級アミンを除くヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシル基など）をもつモノマーやゼンテートを使用することができる。したがって、ゼンテート **2** の Z' および R 置換基にそのような反応基を導入することで安定な末端反応性

ポリマーを得ることができる。また 4.2 節で述べたように、ゼンテート末端をアミノリシスや熱分解することにより、末端にチオール基をもつポリマーを得ることが可能である。このチオール基の反応性を利用することにより、架橋構造を導入したり、金属錯体やタンパクなどのバイオポリマーとの複合体を形成することが期待できる。

5.1.2 ブロックコポリマー

C/LRP はブロックコポリマーの合成において、最も汎用性のある手法の一つとして認識されており、事実数多くの合成例が文献で報告されている。ブロックコポリマーは自己組織化特性をもっているので、サブミクロンレベルで非常に変化に富んだ形態を与えることができる。

ブロックコポリマーは、

- 1) モノマーの連続添加により合成するのが通例である。
- 2) NMP や ATRP のような異なる重合法と組合せて合成することができる。
- 3) 末端にヒドロキシル基(OH)などの官能基をもつオレフィンやシリコンを化学修飾してゼンテート骨格を導入することでマクロ CTA とした後に、引き続き重合を行って合成することができる。
- 4) ゼンテート **53**, **54** のようにゼンテート骨格を両末端にもつ *bis*-ゼンテートを用いて、一段階で ABA 型のブロックコポリマーを合成することができる。

連続重合では、成長ラジカルの反応性がブロックコポ

リマーの合成において非常に重要である。効率的にブロック共重合を行うためには、一段目のモノマーの反応によって、反応性が十分高い成長ラジカルが得られなければならない。Monteiro ら²²⁾は、ゼンテート **12** を用いて、スチレン(St), アセト酢酸エチルメタクリレート(AAEMA), ブチルアクリレート(BA)をモノマーとした, AB 型ジブロックコポリマー PSt-*b*-P(AAEMA-*co*-BA) や ABC 型トリブロックコポリマー PSt-*b*-PAAEMA-*b*-PBA および PSt-*b*-PBA-*b*-PAAEMA からなるコア-シェル型ラテックスを連続重合で合成している。Batt-Coutrot ら⁷⁴⁾は、単独では重合しないキャプトデイティブ^{75),76)}モノマーであるエチル- α -アセトキシアクリレート(EAA)をアクリル酸ブチルなどとともに MADIX で共重合できることを明らかにし、さらにそのコポリマーに酢酸ビニル(VAc)を連続重合させてブロックコポリマー P(EAA-*stat*-BA)-*b*-PVAc を得ている。

Rhodia はさまざまな共同開発者とともに、特にダブルハイドロフィリックブロックコポリマー(DHBC)^{77),78)}や両親媒性コポリマー(ABC)^{79)~82)}の開発を進めている。たとえば、単官能ゼンテート **9** や二官能ゼンテート **53** を用いて、アクリルアミド(Am)とアクリル酸(AA)をモノマー単位とするジブロックコポリマー PAA-*b*-PAm および P(AA-*stat*-Am)-*b*-PAm やテレケリックな ABA トリブロックコポリマー PAm-*b*-PAA-*b*-PAm を合成している。各々の多分散度(PDI)はそれぞれ 1.29~1.32, 1.30~1.56, 1.33 であった⁷⁷⁾。Gérardin ら⁷⁸⁾はアクリルアミドを 2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)に変更した DHBC である PAA-*b*-P(2-HEA)を合成し、無機物ナノ粒子の安定化剤として用いている。さらに、アニオン成分をアクリル酸からスチレンスルホン酸ナトリウム(NaSS)や 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)に変更した DHBC である PNaSS-*b*-PAm や PAMPS-*b*-PAm も、カチオン性モノマーの 2-ジメチルアミノエチルアクリレートのジメチル硫酸四級化物(2-DMAEA MS QUAT)のコポリマーである P(2-DMAEA MS QUAT)-*b*-PAm も同様にゼンテート **9** を用いて合成されている⁸³⁾。

両親媒性コポリマー(ABC)の自己組織化特性が、Ponsinet らにより PSt-*b*-PAA や P(St-*stat*-AA)-*b*-PAA といった ABC で検討されている^{80),81)}。最近では、MADIX で合成した PBA-*b*-PAA やジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート(DEGA)の ABC である PDEGA-*b*-PAA の分子特性が詳細に検討されており⁷⁹⁾、MADIX が他のどの C/LRP よりも実験条件に影響されるということが明らかにされている。

上記以外のブロックコポリマー合成の手法として、ヒドロキシル基片末端ポリエチレンオキシド(OH-ended PEO)とカルボキシル基含有ゼンテート **50** をエステル

化することで PEO マクロ CTA を合成し、次に *N*-ビニルホルムアミド(NVF)を共重合した DHBC である PEO-*b*-PNVF⁸⁴⁾や、Scheme 7 に示したような手法を応用して両末端ヒドロキシル基含有ポリジメチルシロキサン(PDMS)からテレケリック ABA 型ハイブリッドトリブロックコポリマー PBA-*b*-PDMS-*b*-PBA⁸⁵⁾、さらには末端ヒドロキシル基ポリ(エチレン-*co*-ブチレン)から PDI が 1.32 である AB 型ジブロックコポリマー P(E-*co*-But)-*b*-PVAc⁸⁶⁾などが合成されている。

5.1.3 櫛型ポリマー

櫛型ポリマーは、グラフトポリマーの一種であり、高分子主鎖に重合したグラフト部分が化学的に同じ特性をもつものと定義される。Bernard ら CAMD グループは、MADIX 技術によりポリビニルアルコール(PVA)を主鎖にもつポリ酢酸ビニル(PVAc)の櫛型ポリマーを合成している⁸⁷⁾。PVA のヒドロキシル基を化学的に修飾して 2 種のゼンテート構造を導入し、マクロ CTA を合成した後グラフト反応を行っている。ゼンテート骨格の Z' 置換基側を主鎖に結合させた Z コア-マクロ CTA では、酢酸ビニルのグラフト反応を進めることができず、R 置換基側を主鎖に結合させた R コア-マクロ CTA ではグラフト反応が進むという興味深い報告がなされている。

5.1.4 マイクロゲル

重合性ナノゲルともいうマイクロゲルは、サブミクロンサイズ(10~100 nm)の分子内部で架橋した溶解性の高分子鎖である。マイクロゲルの合成には、一般に Scheme 10 に示すように、ビニルモノマーと架橋剤とのラジカル架橋共重合(RCC)で行う。重合は、希薄溶液重合、乳化重合、沈殿/分散重合のいずれかで行われる。ゼンテート **9** 存在下、架橋剤として *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド(MBA)を用いるアクリル酸およびアクリルアミドの直接 RCC により水溶性マイクロゲルが高濃度で得られている⁸⁸⁾。RCC において架橋剤および CTA としてのゼンテートの濃度は非常に重要であり、ゼンテートを併用することによって、通常のマイクロゲルの合成と比較して高濃度のゲルを得ることができ、またモル%で 15%を越えなければゲル化をおこさずに架橋剤の使用量を増やすことができる。また、マイクロゲルの末端はゼンテート構造をとっているため、このマイクロゲルは多官能マクロ CTA と考えることもできる。したがって、ゼンテートを用いずに合成したマイクロゲルと異なり、ゼンテート末端のマイクロゲルはそれ自身が核となり、さらなる鎖伸長反応を誘導し、星型に似た構造をとることができる。

5.1.5 星型ポリマー

C/LRP による星型ポリマーの合成例は、これまで数多く報告されているが、RAFT/MADIX のような C/LRP が ATRP や NMP に代表される他の LRP と決定的に違

Scheme 10. Strategy for preparation of microgels, star- and related branched copolymers of MADIX technology.

うのは、星のコアに CTA 由来の脱離基である R 置換基と活性基である Z 置換基といった異なる 2 種の置換基をどちらでも導入することができるということである。

星型ポリマーの合成には通常多官能 CTA を用いるが、ザンテート **55**~**58** のような多官能 CTA のコアに R 置換基が導入され、この R 置換基から重合が開始される場合を **core-first** アプローチまたは **R-group** アプローチといい、重合による伸長鎖はコアから外側方向に伸びていくことになる。**core-first** アプローチで得られる星型ポリマーは ATRP や NMP で得られるポリマーと同様である。**core-first** アプローチでは、用いるモノマーにより星型ポリマーどうしや星型ポリマーと直鎖ポリマーによる複雑な不可逆結合がおこってしまう可能性があるが、PAA や PVAc 由来のラジカルのように十分に反応性が高く成長速度が大きい場合は、このような停止反応が発生する可能性を最小にすることができる。MADIX においては、VAc, NVP, NVC や AA を特に効果的に用いることができる。たとえば、三官能ザンテート **55** を用いて AA の 3 アーム星型ポリマー (PAA)₃ を合成することができ、同様に三官能ザンテート **56** を用いて (PAA)₃ を合成した後アクリルアミドをさらに重合して 3 アーム星型ブロックコポリマー (PAA-*b*-PAm)₃ を合成することができる⁸⁹⁾。また、四官能ザンテート **58** を用いた NVP の 4 アーム星型ポリマー (PNVP)₄ の合成が報告されている²⁴⁾。重合反応中、数平均分子量 (M_n) はモノマー転化率が高まるとともに直線的に増加し、PDI は 1.3 以下を維持し、構造がよく制御された星型ポリマーが得られている。

コアに Z 置換基を導入した多官能ザンテート **59**~**63** を用いる場合は、**core-first** とは逆に R 置換基由来の遊

離ラジカルから直鎖伸長反応がおこり、コアから切り離されてアーム部分が先に形成される。このような場合を **arm-first** アプローチまたは **Z-group** アプローチといい、RAFT/MADIX 独特の反応経路である。停止反応はアームどうしでのみおこり、コアとは停止反応をおこさない。したがって、非常に狭い分子量分布の星型ポリマーを合成することが可能であり、多くの場合 PDI は 1.1 前後になる。Mori ら⁷³⁾ は四官能ザンテート **61** を用いて *N*-ビニルカルバゾールの 4 アーム星型ポリマー (PNVC)₄ を合成している。ただし、**arm-first** アプローチの場合はコアにザンテート構造がそのまま残っているため、ザンテートの C=S 結合への連鎖移動反応はコアによって規制され (シールド効果)、これにより停止反応がおこる確率が上昇する可能性がある。その場合は停止反応により失活したデッドポリマーの濃度が上昇することになる。さらにその構造上、星型ポリマーを形成した後もメタノリシスにより容易にアームとコアが切断されて星型構造が破壊されるため注意が必要である。このような短所を克服するために Rhodia では Scheme 10 に示したような **nodulus** アプローチという新たなルートを開発している。これは MBA を架橋剤として用い、コア部でザンテート末端のアーム部どうしを架橋してマイクロゲルを形成することであり、この手法は AA や Am からなるホモポリマーに限らずこれら 2 種のモノマーからなる統計コポリマーもしくはブロックコポリマーのようなさまざまな親水性前駆体に適用できると考えられる。

5.2 MADIX コポリマーの応用用途

5.1 節で見てきたように、MADIX 技術を用いれば、使用できるモノマー種や共重合量には制約があるものの、

複雑な構造の機能性高分子を自由にデザインすることが可能となる。以下ではその機能面に光をあて、MADIX技術で得られるコポリマーの応用例の一端を紹介する。

5.2.1 レオロジー改質剤

これまで Rhodia において、さまざまな両親媒性コポリマー(ABC)^{79)~82)}やダブルハイドロフィリックブロックコポリマー(DHBC)^{77),78)}が水系増粘剤として単独・併用両用途で応用開発されている。スチレンおよびアクリル酸ナトリウムを主成分とする両親媒性ジブロックやトリブロックコポリマーからなる水系ゲルが得られており⁹⁰⁾、油田掘削分野に応用されている⁹¹⁾。さらに疎水ブロックもしくはカチオンブロックを腕部にもつ星型ポリマーからも同様に水系ゲルが得られている⁹²⁾。その他、アクリル酸とアクリルアミドを主成分とする星型 DHBC のように、少なくとも 2 種以上のイオン性ブロックや、正負に帯電したブロックから構成されるコポリマーを含む水系ゲル組成物が特許化されている⁹³⁾。

5.2.2 乳化安定剤

MADIX 技術を用いて合成した両親媒性コポリマーは、乳化重合⁹⁴⁾やさまざまな有効成分を液中に乳化させる^{95)~100)}乳化安定剤として用いることができる。希釈するだけで乳化物が得られる自己乳化性液体(emulsifiable concentrate)⁹⁷⁾、自己乳化性粉末であるドライエマルション⁹⁸⁾、低 HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) のジブロックコポリマーで安定化させた w/o 逆エマルション⁹⁹⁾といったさまざまな応用例が報告されている。

5.2.3 表面改質剤

MADIX 技術で得られるさまざまな両親媒性コポリマーを応用することで、コロイドや平滑表面の特性を一時的または永久的に変えることが可能である。たとえば、水不溶のポリマーからなるラテックスに水溶性の両親媒性コポリマーを添加することでコロイドを安定化させることができる¹⁰¹⁾。両親媒性コポリマーは、プライマーやフィルム形成能をもつラテックスの添加剤として用いることで、プラスチックや熱可塑性ポリマーの表面エネルギーを低下させることができるので、ぬれ性向上剤、接着性向上剤として洗浄剤、塗料、接着剤、封止剤用途などに用いることができる^{102)~104)}。さらに、リン酸エステルやホスホン酸エステルなどを骨格内にもつブロックコポリマーは、スチールやアルミニウムなどの金属表面への接着性向上剤として働くので、塗料や防錆剤に用いることができる^{105),106)}。また、この技術を応用し硬質表面を親水化することにより洗浄性や耐汚染性を高めた洗浄剤に、これらのコポリマーが用いられている^{107),108)}。

5.2.4 有機-無機ナノコロイド調製剤

MADIX 技術で得られたコポリマーを用いることで、有機-無機ハイブリッドナノ粒子を調製することができ

る。たとえば、ポリアクリル酸のようなアニオンブロックとポリアクリルアミドやポリ 2-ヒドロキシエチルアクリレートのような中性ブロックをあわせもつ DHBC の存在下で硝酸ランタン(La(NO₃)₃)のような金属塩をアルカリ加水分解することにより、幅広い pH およびイオン強度で安定な金属水酸化物の透明分散物を得ることができる¹⁰⁹⁾。また、SiO₂ のような無機酸化物のナノ粒子にアルコキシシリル基をもつザンテートをグラフトする¹¹⁰⁾ことで、無機物表面からのポリマー鎖の成長を制御することができる¹¹¹⁾。ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PNaSS)とポリアクリルアミド(PAm)のジブロックポリマー(PNaSS-*b*-PAm)をヒドロキシ酢酸イソトリウムのような希土類元素系化合物のナノ粒子とともに用いると、このナノ粒子の凝集を制御することができ、長期間にわたり極めて安定な希土類元素の錯体凝集物を調製することができる¹¹²⁾。これとは逆に、両親媒性ブロックコポリマーにより、無機物のナノ粒子からなるオルガノゾルを安定化することもできる¹¹³⁾。このオルガノゾルは、ナノ粒子を直接水相から有機相に相転移させることで調製するが、たとえば低分子量で適切な HLB をもつポリアクリル酸とポリアルキルアクリレートのジブロック(PAA-*b*-P(alkyl acrylate))コポリマーを用いることで、水溶液からさまざまな極性の有機溶媒に酸化セリウム(CeO₂)のナノ粒子を析出させることができる。

6 おわりに

MADIX 法は、RAFT 法の特殊な例として取り扱われることもあるが、その性質の違いから RAFT/MADIX と併記されることもしばしばある。MADIX 法はメタクリル酸エステル系には不適だが、酢酸ビニル系には最適であるし、乳化重合反応系にもそのまま適用できるなどその特徴を生かせる分野は数多い。また成長末端のザンテートを除去し、他の官能基に変換する技術も実用化されている。脱離基 R と活性基 Z' を置換して連鎖移動を最適化したり、ザンテートを多官能化したりすることでトポロジカルな高分子設計を目指すなど、新たな CTA の開発も活発に行われている。

MADIX 法は、停止反応がおこらない理想的なリビング重合とはかなり異なる。本報でも制御/リビングラジカル重合とあえて制御の文字を冠しているゆえんでもある。けれどもその点を十分わきまえた上で利用すれば、従来のラジカル重合の概念を大きく転換して、新たな高分子設計を実現する精密合成の有力なツールのひとつになることは間違いないだろう。

ラジカル重合で合成されている高分子は、全体量の 50% に及ぶといわれている。20 年前には予想もつかなかったラジカル重合の制御が現実のものとなり、これか

らの材料合成に与えるインパクトは極めて大きいと思われる．実際に MADIX 法によって数平均分子量 7000, PDI = 1.2 のポリブチルアクリレートとポリアクリル酸のブロックコポリマー (PBA-*b*-PAA; 20/80) は数トンスケールの反応装置を用いて大規模に合成され, 高分子乳化剤・高分子分散剤としての実用化の検討が始まっている．

20 世紀末に彗星のように現れ, 産学が協同するかたちで急速に研究開発が進んだ制御/リビングラジカル重合が 21 世紀の実用化技術として, これからも“生き続けて”成長してゆくことを期待したい．

文 献

- 1) “ラジカル重合ハンドブック—基礎から新展開まで—”, エス・ティー・エス, 東京 (1999).
- 2) 澤本光男, 化学と工業, **52**, 459 (1999).
- 3) 福田 猛, 未来材料, **1**, 14 (2001).
- 4) 青島貞人, 金岡鍾局, 高分子論文集, **63**, 71 (2006).
- 5) 福田 猛, 後藤 淳, 日本ゴム協会誌, **76**, 289 (2003).
- 6) 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 高分子, **55**, 250 (2006).
- 7) C. Yoshikawa, A. Goto, Y. Tsuji, T. Fukuda, K. Yamamoto, and A. Kishida, *Macromolecules*, **38**, 4604 (2005).
- 8) T. Otsu and M. Yoshida, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 127 (1982).
- 9) 大津隆行, 高分子, **37**, 248 (1988).
- 10) C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001).
- 11) 山田文一郎, 高分子, **45**, 676 (1996).
- 12) 吉田絵里, 高分子加工, **47**, 354 (1998).
- 13) K. Matyjaszewski and J. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
- 14) M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001).
- 15) 澤本光男, 上垣外正己, 高分子加工, **47**, 537 (1998).
- 16) S. Perrier and P. Takolpuckdee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5347 (2005).
- 17) K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, and J. S. Wang, *Macromolecules*, **28**, 2093 (1995).
- 18) 建元正祥, 高分子論文集, **49**, 765 (1992).
- 19) 山子 茂, 高分子加工, **54**, 7 (2005).
- 20) T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang (du Pont de Nemours and Company), PCT Int. Appl. WO 9801478 (1998).
- 21) P. Corpart, D. Charnot, T. Biadatti, S. Zard, and D. Michelet (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 9858974 (1998).
- 22) M. J. Monteiro and J. de Barbeyrac, *Macromolecules*, **34**, 4416 (2001).
- 23) A. Theis, T. P. Davis, M. H. Stenzel, and C. Barner-Kowollik, *Polymer*, **47**, 999 (2006).
- 24) T. L. Uyen Nguyen, K. Eagles, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, and M. H. Stenzel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 4372 (2006).
- 25) D. Charnot, P. Corpart, H. Adam, S. Z. Zard, T. Biadatti, and G. Bouhadir, *Macromol. Symp.*, **150**, 23 (2000).
- 26) P. Delduc, C. Tailhan, and S. Z. Zard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **4**, 308 (1988).
- 27) S. Z. Zard, *Aust. J. Chem.*, **59**, 663 (2006).
- 28) J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998).
- 29) E. Rizzardo, J. Chiefari, B. Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, and S. H. Thang, *Macromol. Symp.*, **143**, 291 (1999).
- 30) G. Moad, J. Chiefari, B. Y. K. Chong, J. Krstina, R. T. A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Polym. Int.*, **49**, 993 (2000).
- 31) G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Aust. J. Chem.*, **58**, 379 (2005).
- 32) D. A. Shipp, *Polym. Rev.*, **45**, 171 (2005).
- 33) M. Destarac, D. Taton, S. Z. Zard, T. Saleh, and Y. Six, *ACS Symp. Ser. 854*, K. Matyjaszewski, Eds., American Chemical Society, Washington DC (2003), p. 536.
- 34) G. Moad, C. L. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Macromolecules*, **29**, 7717 (1996).
- 35) A. H. E. Müller, R. Zhuang, D. Yan, and G. Litvinenko, *Macromolecules*, **28**, 4326 (1995).
- 36) M. Destarac, C. Brochon, J.-M. Catala, A. Wilczewska, and S. Z. Zard, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2281 (2002).
- 37) A. Favier and M.-T. Charreyre, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 653 (2006).
- 38) A. B. Lowe and C. L. McCormick, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 283 (2007).
- 39) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2324 (1943).
- 40) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1289 (1968).
- 41) B. C. Y. Whang, M. J. Ballard, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, *Aust. J. Chem.*, **44**, 1133 (1991).
- 42) P. A. Clay and R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **28**, 552 (1995).
- 43) D. I. Christie and R. G. Gilbert, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 403 (1996).
- 44) C. Brochon and J. M. Catala, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **43**, 303 (2002).
- 45) M. Destarac, W. Bzducha, D. Taton, I. Gauthier-Gillaizeau, and S. Z. Zard, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1049 (2002).
- 46) M. Adamy, A. M. van Herk, M. Destarac, and M. J. Monteiro, *Macromolecules*, **36**, 2293 (2003).
- 47) 川口春馬, 日本画像学会誌, **44**, 369 (2005).
- 48) M. J. Monteiro, M. M. Adamy, B. J. Leeuwen, A. M. van Herk, and M. Destarac, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **46**, 353 (2005).
- 49) Y. Luo and X. Cui, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 2837 (2006).
- 50) M. J. Monteiro, M. Sjöberg, J. van der Vlist, and C. M. Gottgens, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4206 (2000).
- 51) W. Smulders, R. G. Gilbert, and M. J. Monteiro, *Macromolecules*, **36**, 4309 (2003).
- 52) W. Smulders, R. G. Gilbert, and M. J. Monteiro, *Macromolecules*, **37**, 4474 (2004).
- 53) M. J. Monteiro and J. de Barbeyrac, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 370 (2002).
- 54) M. Okubo, Y. Kagawa, Y. Sano, and T. Suzuki, “Polymeric Microsphere Science and Technology”, Kyoto Univ. Press, Kyoto (2007), p. 31.
- 55) H. Adam and M. Matsuda, *2nd International Symposium on Polymeric Microsphere Preprint*, March 2005, Fukui, p. 23.

- 56) M. Destarac, C. Kalai, A. Wilczewska, L. Petit, E. Van Gramberen, and S. Z. Zard, *ACS Symp. Ser. 944*, K. Matyjaszewski Eds., American Chemical Society, Washington DC (2006), p. 564.
- 57) Z.-A. Wilczewska, M. Destarac, S. Zard, C. Kalai, G. Mignani, and H. Adam (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 02090397 (2002).
- 58) M. Destarac, C. Kalai, L. Petit, A. Z. Wilczewska, G. Mignani, and S. Z. Zard, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **46**, 372 (2005).
- 59) Z.-A. Wilczewska, M. Destarac, S. Zard, C. Kalai, G. Mignani, and H. Adam (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 02090424 (2002).
- 60) M. Destarac, C. Kalai, A. Z. Wilczewska, G. Mignani, and S. Z. Zard, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **46**, 213 (2005).
- 61) H. Adam and W.-L. Liu (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 03070780 (2003).
- 62) S. Z. Zard, B. Quiclet-Sire, and P. Jost (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 2005040233 (2005).
- 63) M-F. Chan and M. E. Garst, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **7**, 540 (1991).
- 64) B-C. Chen, M. S. Bednarz, O. R. Kocy, and J. E. Sundeen, *Tetrahedron Asym.*, **9**, 1641 (1998).
- 65) D. M. Mulvey and H. J. Jones, *Heterocyclic Chem.*, **15**, 233 (1978).
- 66) H. R. Nace, *Org. React.*, **12**, 57 (1962).
- 67) D. H. R. Barton, M. V. George, and M. Tomoeda, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1967.
- 68) J. H. Udding, J. P. M. Giesslink, H. Hiemstra, and W. N. Speckamp, *J. Org. Chem.*, **59**, 6671 (1994).
- 69) A. Liard, B. Quiclet-Sire, and S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 5877 (1996).
- 70) B. Quiclet-Sire and S. Z. Zard, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1910 (1996).
- 71) J. Boivin, R. Jrad, S. Juge, and V. T. Nguyen, *Org. Lett.*, **5**, 1645 (2003).
- 72) H. Mori, H. Ookuma, S. Nakano, and T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1005 (2006).
- 73) H. Mori, H. Ookuma, and T. Endo, *Macromol. Symp.*, **249-250**, 406 (2007).
- 74) D. Batt-Coutrot, J.-J. Robin, W. Bzducha, and M. Destarac, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1709 (2005).
- 75) 田中 均, 高分子, **45**, 657 (1996).
- 76) 田中 均, 高分子, **50**, 257 (2001).
- 77) D. Taton, A.-Z. Wilczewska, and M. Destarac, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1497 (2001).
- 78) C. Gérardin, N. Sanson, F. Bouyer, F. Fajula, J.-L. Putaux, M. Joanicot, and T. Chopin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **42**, 3681 (2003).
- 79) M. Jacquin, P. Muller, G. Lizarraga, C. Bauer, H. Cottet, and O. Théodoly, *Macromolecules*, **40**, 2672 (2007).
- 80) D. Bendejacq, V. Ponsinet, M. Joanicot, L. Loo, and R. Register, *Macromolecules*, **35**, 6645 (2002).
- 81) D. Bendejacq, V. Ponsinet, M. Joanicot, A. Vacher, and M. Airiau, *Macromolecules*, **36**, 7289 (2003).
- 82) D. Bendejacq, V. Ponsinet, and M. Joanicot, *Langmuir*, **21**, 1712 (2005).
- 83) P. Herve, M. Destarac, O. Anthony, B. Bavouzet, M. Joanicot, and A. Wilczewska (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 03050185 (2003).
- 84) L. Shi, T. M. Chapman, and E. J. Beckman, *Macromolecules*, **36**, 2563 (2003).
- 85) M. Destarac, G. Mignani, S. Zard, B. Sire, and C. Kalai (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 02008307 (2003).
- 86) M. Destarac, W. Bzducha, and S. Z. Zard, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **46**, 387 (2005).
- 87) J. Bernard, A. Favier, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, and M. H. Stenzel, *Polymer*, **47**, 1073 (2006).
- 88) D. Taton, J.-F. Baussard, L. Dupayage, J. Poly, Y. Gnanou, V. Ponsinet, M. Destarac, C. Mignaud, and C. Pitois, *Chem. Commun.*, **18**, 1953 (2006).
- 89) D. Taton, J.-F. Baussard, L. Dupayage, Y. Gnanou, M. Destarac, C. Mignaud, and C. Pitois, *ACS Symp. Ser. 944*, K. Matyjaszewski Eds., American Chemical Society, Washington DC (2006), p. 578.
- 90) M. Destarac, R. Reeb, and M. Joanicot (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 0116187 (2001).
- 91) C. Heitz, M. Joanicot, R. J. Tillotson (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 02070861 (2002).
- 92) D. Bendejacq, C. Pitois, K. Karagianni (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 2006067325 (2006).
- 93) B. Bavouzet and M. Destarac (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 2004106457 (2004).
- 94) H. Adam and W.-L. Liu (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 02090392 (2002).
- 95) H. Lannibois-Dréan, J.-M. Ricca, M. Destarac, and P. Olier (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 03000396 (2003).
- 96) H. Lannibois-Dréan, J.-M. Ricca, M. Destarac, and P. Olier (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 03002636 (2003).
- 97) S. Deroo, M. Morvan, and M. Destarac (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 03002636 (2003).
- 98) S. Deroo, A. Sénéchal, J.-M. Mercier, and N. Martin (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 2005100454 (2005).
- 99) S. Deroo and M. Morvan (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 03068848 (2003).
- 100) M. Morvan and A. Sénéchal (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 03002242 (2003).
- 101) J.-C. Castaing, J.-F. d'Allest, and W. Bett (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 02022735 (2002).
- 102) H. Adam, P. Herve, M. Joanicot, W.-L. Liu, and M. R. Talingting (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 02090409 (2002).
- 103) L. Queval, C. Bonnet-Gonnet, and M. Destarac (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 02068550 (2002).
- 104) L. Queval, C. Bonnet-Gonnet, and M. Destarac (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 02068487 (2002).
- 105) M. Destarac, C. Bonnet-Gonnet, and A. Cadix (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 03076531 (2003).
- 106) M. Destarac, C. Bonnet-Gonnet, and A. Cadix (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 03076529 (2003).
- 107) A. Schreiner and M. Morvan (Rhodia Inc.), U.S. Patent 0276371 (2006).
- 108) M. A. Cohen Stuart, S. van der Burgh, G. R. Fokkink, and A. de Keizer (Rhodia Chimie and Wageningen Universiteit), PCT Int. Appl. WO 2005030282 (2005).
- 109) O. Anthony, J.-Y. Chane-Ching, M. Destarac, and C. Gérardin (Rhodia Chimie), PCT Int. Appl. WO 03076531 (2003).
- 110) M. Destarac, S. Z. Zard, F. Rivals, B. Quiclet-Sire, and G. Mignani (Rhodia Chimie), Fr. Patent 2889702 (2007).
- 111) M. Destarac and C. Mignaud (Rhodia Chimie), Fr. Patent 2889704 (2007).
- 112) K. Yokota, J.-F. Berret, B. Tolla, and M. Morvan (Rhodia Inc.), PCT Int. Appl. WO 2005074631 (2005).

- 113) M. Destarac, B. Pavageau, and B. Tolla (Rhodia Chimie),
PCT Int Appl. WO 2006117476 (2006).

[Comprehensive Papers]

Macromolecular Design by Interchange of Xanthate (MADIX)-Background, Design, and Applications

Takahiro INATSUGI^{*1}, Mitsuo MATSUDA^{*1}, and Mathias DESTARAC^{*2}

^{*1}*R&D Application Laboratory, Rhodia Nicca, Ltd. (4-23-1 Bunkyo, Fukui 910-8670, Japan)*

^{*2}*Centre de Recherches et Technologies d'Aubervilliers, Rhodia Recherches et Technologies (52, rue de la Haie coq, 93308 Aubervilliers Cedex, France)*

Background and Recent developments and of Macromolecular Design by Interchange of Xanthate (MADIX) are reviewed. MADIX is a useful method for control/living radical polymerization (C/LRP). The effect of the activation Z' group and leaving R group of the xanthate, Z'-O-(C=S)SR is investigated. Optimal control of molar mass and polydispersities of MADIX derived polymers can be achieved by selecting suitable structures. The MADIX process allows the *ab initio* emulsion polymerization which is not easy for other C/LRP methods. Nano composite particles of block copolymer are also prepared by seed emulsion polymerization. Oxidation, reduction and ionic cleavage are easily implemented to remove the xanthate end group after polymerization. MADIX is a powerful tool for the design of tailor made polymers such as block copolymers, polymer brushes, star-like polymers, microgels, etc. These polymers can be used as rheology modifiers, polymer emulsifiers, stabilizers for organic-inorganic nano-composites and for surface modifications.

KEY WORDS MADIX / Controlled Living Radical Polymerization / C/LRP / Xanthate / Block Copolymer /
Emulsion Polymerization /

(Received June 7, 2007; Accepted September 10, 2007)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **64**(12), 863—882 (2007)]