

H23年度大学院講義

高分子合成

重縮合

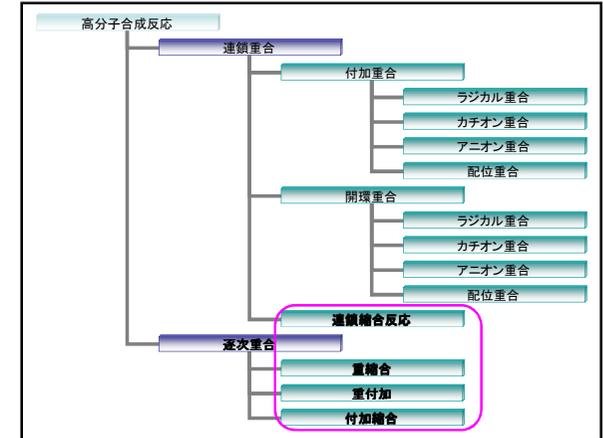
担当: 田中一生 (中條研)

高分子合成の目的

- 高分子量体を得る
- 分子量分布を制御
- 構造制御
- 反応
- 成形
- 機能

本講義の構成

- 理論
- 各論

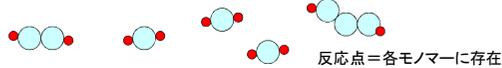


分類の定義

連鎖重合: 開始剤による成長活性種に対するモノマーの攻撃の繰り返し

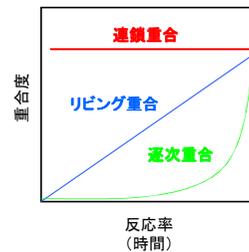


逐次重合: 縮合反応の繰り返し



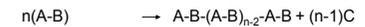
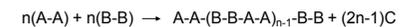
- 重縮合: 二分子間での副生成物が脱離する(縮合)反応の繰り返し
- 重付加: 二分子間での副生成物の無い(付加)反応の繰り返し
- 付加縮合: 付加と縮合反応の繰り返し

逐次重合と連鎖重合の違い



重縮合(polycondensation)とは

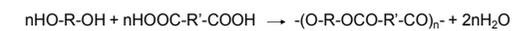
二分子の官能基間で反応が起り、小分子が脱離して共有結合が生成する反応



例、ポリアミド



例、ポリエステル



## 生成物の収率

重合数	収率
1	0.90
2	0.81
3	0.73
4	0.66
5	0.59
6	0.53
7	0.48
8	0.43
9	0.39
10	0.35
.	.
.	.
.	.
高分子→100	0.000027

重縮合は「有機化学反応の繰り返し」

ただ、どんな反応でも使えるわけではない  
理由⇒素反応の収率(例、右表)

もとの素反応の収率が100%に近いものしか使えない

平衡反応であることを考慮に入れる  
⇒副生成物の除去

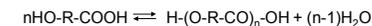
## 統計論的取り扱い

Floryの理論

1. 反応過程においてモノマーとオリゴマーの反応性は等しく等確率
2. オリゴマーやポリマーは環化しない

## 重合度

ポリエステルを得る反応において、



反応度をpで表すと、この重縮合では、1 molのヒドロキシ酸からp molのエステル結合が生成することになる。その際、未反応のヒドロキシル基は、ともに(1-p) mol存在する事になり、また、脱離成分として水がp mol生成することになるから、この反応の平衡定数Kは式(1)で表される。

$$K = \frac{p^2}{(1-p)^2} \quad (1)$$

反応度pは式(2)となる。

$$p = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} \quad (2)$$

よって、数平均重合度は式(3)のように計算できる。

$$\bar{P}_n = \sqrt{K} + 1 \quad (3)$$

ここで、系中から水を除去しながら重合を行う場合を考えると、系中に残る水のモル数をqとすると、

$$K = \frac{pq}{(1-p)^2} \quad (4)$$

したがって、式(1)は式(5)となる。

$$\bar{P}_n = \frac{2\left(\frac{K}{q}\right)}{\sqrt{1 + 4\left(\frac{K}{q}\right)} - 1} \quad (5)$$

K/q >> 1より、重合度は式(6)で与えられる。

$$\bar{P}_n = \sqrt{\frac{K}{q}} \quad (6)$$

## 副反応

qを小さくする=水の除去

競争反応の抑制(環化反応など)

特に、生成物が5員環と6員環の場合、濃度を濃くするなどの工夫が必要

通常の重合反応でも少量の大環状オリゴマーの生成はよくみられる

実際は、環化反応が起ってしまい数平均重合度は無限大にはならない。  
(Floryの式の前提2は間違い)

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - p\left(1 - \frac{1}{X^n}\right)} \quad (7)$$

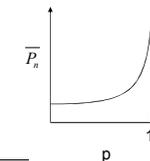
a=Vp/Vc, Vp:成長反応速度, Vc:環化反応速度, X=1.0以上の定数

## 反応度と分子量の関係

N<sub>0</sub>個の子が反応後にN個になっていたとすると

$$\bar{P}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} \quad (7)$$

反応率(%)	反応度p	数平均重合度 $\bar{P}_n$
0	0	1
50	0.5	2
90	0.9	10
95	0.95	20
99	0.99	100
99.9	0.999	1000
99.99	0.9999	10000



反応を完結させなければならない

## 分子量を調節するには

高純度のモノマーを用い、かつ官能基のモル比が正確に1:1に保たれることも重要。

一方のモノマーが過剰に存在する場合、生成物の数平均重合度について考えてみる。

A-A分子とB-B分子の分子数を $N_A$ 、 $N_B$ とし、 $N_A > N_B$ とする。そのとき、未反応の官能基をもつ分子数は、

$$N_B(1-p) + (N_A - N_B)p \quad (8)$$

ここで、 $r = N_B/N_A$ とすると、

$$N_B \left\{ 2(1-p) + \frac{1-r}{r} \right\} \quad (9)$$

最初に存在した分子数は、

$$N_A + N_B = \frac{N_B}{r} + N_B = N_B \left( 1 + \frac{1}{r} \right) \quad (10)$$

数平均重合度は式(10)と式(9)の比となり、下式で表せる。

$$\bar{P}_n = \frac{N_B \left( 1 + \frac{1}{r} \right)}{N_B \left\{ 2(1-p) + \frac{1-r}{r} \right\}} = \frac{1+r}{2r(1-p) + (1-r)} \quad (11)$$

ここで、反応が完全に進行した場合、 $p=1$ より、

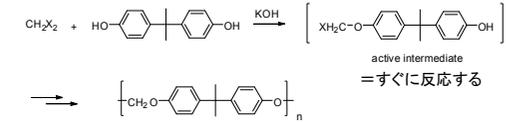
$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (12)$$

もしも、一方のモノマーが1%過剰に存在する場合 ( $r=0.99$ )、重合度は、

$$\bar{P}_n = \frac{1+0.99}{1-0.99} = 199 \quad \text{cf. 5\%, } P_n = 41$$

で、頭打ちしてしまう。(反応率が100%でも) ただし、反応性が異なる場合はあてはまらない。

例外の例.



逆に、等モル性をわざとくずすことで分子量制御を行うことが可能となる。一般的には一官能性の化合物を加えることがよく行われている。

$$\bar{P}_n = \frac{1 + \frac{N_1}{N_0}}{(1-p) + \frac{N_1}{N_0}} \quad (13)$$

反応率を99%とすると、一官能性化合物( $N_1$ )が全く含まれていない時に重合度が100のものは、一官能性基が1%存在すると50.5に減少することが計算により確かめられる。

## 高分子量体を得るには

- 素反応収率の高い反応を使用する
- 脱離成分を除去
- 副反応の抑制
- モノマーの純度、当量比をそろえる
- 濃度 (1 M以上が好ましい)

## 速度論

二つの官能基AとBの最初の反応濃度が等しいとして $C_0$ とすると、重縮合の反応速度は式(14)で表される。

$$-\frac{dC}{dT} = kC^2 \quad (14)$$

これを積分するとし、反応度 $p$ を用いて数平均重合度を表すと、

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (15)$$

$$C = C_0(1-p) \quad (16)$$

$$\frac{1}{C_0} \left( \frac{1}{1-p} - 1 \right) = kt \quad (17)$$

$$\bar{P}_n = \frac{I}{1-p} = 1 + C_0 kt \quad (18)$$

重縮合では官能基の反応性が鎖長に依存しないため、生成する高分子の分子量(重縮合)は時間とともに直線的に増加する。

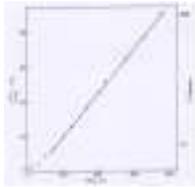


図. アジピン酸とジエチレングリコールの酸触媒溶融重合

## 分子量分布

重縮合nの高分子を生成する確率は

$$p^{n-1}(1-p) \quad (19)$$

重縮合の最初に存在したモノマー分子の数を $N_0$ とし、反応度 $p$ で生成する分子の数を $N$ とすると、重縮合nの高分子の分子数 $N_n$ は

$$N_n = N p^{n-1} (1-p) = N_0 p^{n-1} (1-p)^2 \quad (20)$$

したがって、重縮合nの高分子のモル分率は

$$x_n = \frac{N_n}{N} = p^{n-1} (1-p) \quad (21)$$

さらに、重縮合nの高分子の重量分率は

$$w_n = \frac{nN_n}{N} = n(1-p) \frac{N_n}{N} = nx_n(1-p) \quad (23)$$

$$= \frac{nN_p}{N_0} = np^{n-1}(1-p)^2$$

これらは反応度 $p$ における重縮合nの高分子のモル分率による分布を示す事にほかならない。したがって、任意の反応度 $p$ での重縮合分布曲線を描く事ができる。

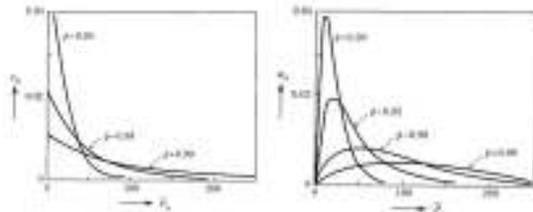


図 21 開環重合による分子量分布の形成 (A. B. P. "Ring-Opening Polymerization", p. 104, Butterworth, 1954.)

図 22 鎖成長重合による分子量分布の形成 (A. B. P. "Chain-Growth Polymerization", p. 105, Butterworth, 1954.)

また、数平均重縮合度と重量平均重縮合度を計算する事ができる。

$$\bar{P}_n = \sum_{n=1}^{\infty} nx_n = \sum_{n=1}^{\infty} np^{n-1}(1-p) = \frac{1-p}{(1-p)^2} = \frac{1}{1-p} \quad (24)$$

$$\bar{P}_w = \sum_{n=1}^{\infty} nw_n = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 p^{n-1}(1-p)^2 = \frac{(1-p)^2(1+p)}{(1-p)^3} = \frac{1+p}{1-p} \quad (25)$$

以上のことから、分子量分布の広がりの程度は、

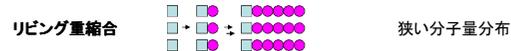
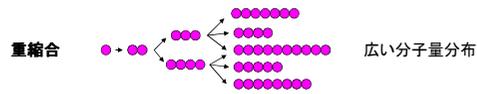
$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{M_w}{M_n} = 1 + p \quad (26)$$

よって、重縮合においては反応度 $p$ が1に近づくとも分子量分布は2に近づく。

重合機構	$M_w/M_n$	分子量分布の形
リビング重合	$(1+DP)/DP$	Poisson分布
ラジカル重合(再結合停止)	1.5	Schulz-Zimm分布
ラジカル重合(不均化停止)	2	Schulz-Zimm分布
重縮合	2	Schulz-Zimm分布 (最確分布)

## リビング重縮合

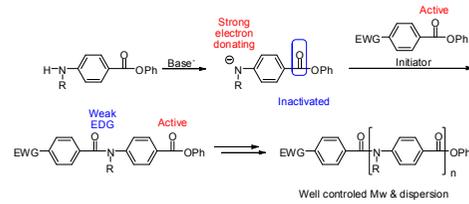
モノマーどうしの反応を抑制しモノマーを選択的に重合成長末端に反応させる



## 反応例

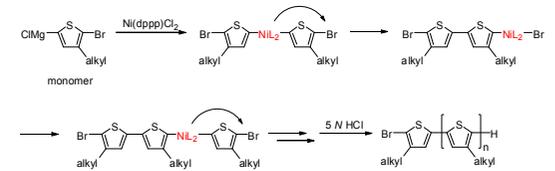
1. 物理的にモノマーどうしが反応できない相(モノマー貯蔵相)から開始剤またはポリマーが溶解している相(重合相)へモノマーを適量移動させて自己縮合を抑制して連鎖重合を行う

2. 置換基効果による活性化の制御



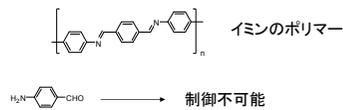
3. 触媒による末端のみの活性化

例. ポリチオフェンの合成

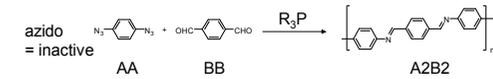


ブロック共重合体、星型ポリマー、グラフト共重合体、 dendリマーなど

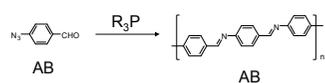
例、ポリアゾメチンの合成



1. aza-wittig反応の適用

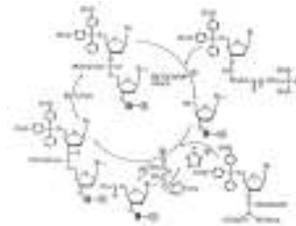


2. AB type monomerの合成



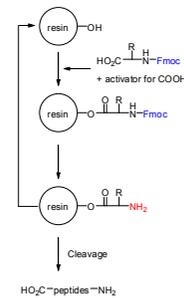
4. 生体高分子の合成(固相合成法)

核酸: ホスホロアミダイト法



出典: 「PCRプライマーの合成と精製」, 「PCR法最新編」, (1997年6月15日), 関谷剛男, 藤永憲編, 共立出版(株)発行, 448頁 図2 固相DNA合成法のステップ

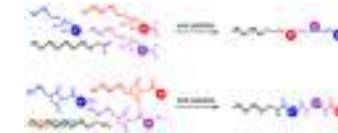
ペプチド: Fmoc法、Boc法



## 生体高分子の合成は重縮合

DNA	Protein	構造制御 基質多様性 配列制御 分子量分布なし 高速 平衡を固定 レジオレギュラリティ タクティシティ 副生成物再利用
リン酸 4種類 ヌクレオシド3リン酸 cDNA polymerase	ペプチド結合 20種類 アミノアシルtRNA mRNA ribosome	

テンプレート合成



D. R. Liu, in Harvard Univ.

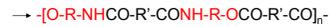
## 結合配列 (レジオレギュラリティー)

### 一般的な配列規制

一段階目の反応



アミンの方が  
求核性高い

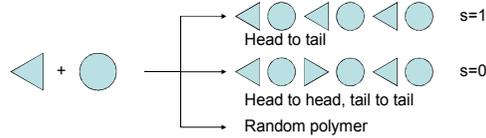


二段階目の反応

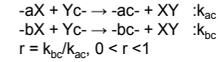
### 直接重縮合法 (一段法) による配列規制

非対称モノマー (XabX) と対称モノマー (YccY) について考える。  
生成するダイアドは、acca, accb, bcca, bccbとなるが、  
accbとbccalは区別できない。  
また、規則性を表す尺度sを次のように定義する。

$$s = \frac{[\text{accb}]}{[\text{acca}] + [\text{accb}] + [\text{bccb}]}$$



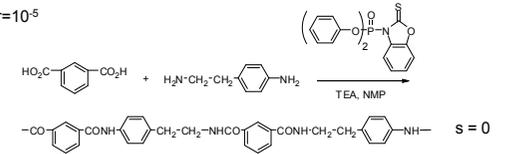
配列規制ポリマーを得るためには非対称モノマーと対称モノマー間の反応速度が異なる事が必要。反応速度比rを定義する。



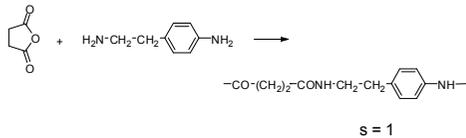
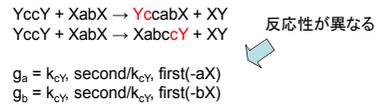
(1) 頭-頭、尾-尾型配列ポリマーの合成  
反応性が  $Xa \gg Xb = r \ll 1$  が必要条件。全部いっぺんに混ぜると  $s=1/2$  となりだめ。

YccYをゆっくりXabXに加え、全てXbaccabXにする。

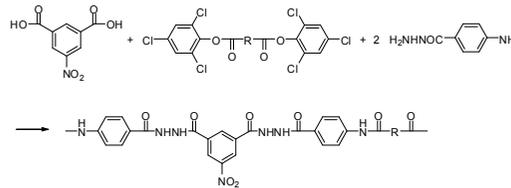
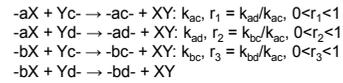
例.  $r=10^{-5}$



(2) 頭-尾型配列ポリマーの合成  
 $r \ll 1, g_a \ll 1$  が必要条件

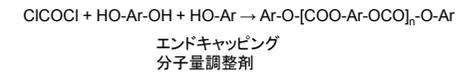


(3) 二種の非対称モノマーからの配列規制ポリマーの合成  
 $r_1, r_2 < 0.01$



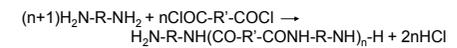
## 末端基導入

### ポリマーの安定化

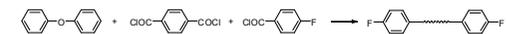


### 反応性ポリマーの合成

仕込み比を変える



停止剤

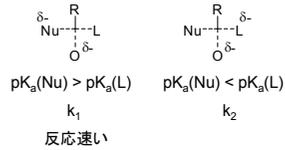
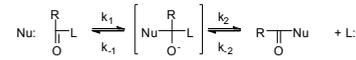


## 重縮合に使える有機反応

1. 求核アシル置換反応
2. 直接重合法
3. 芳香族求電子置換重合
4. 芳香族求核置換重合
5. 遷移金属触媒重合
6. 酸化カップリング重合
7. 相間移動触媒重合

### 1. 求核アシル置換反応

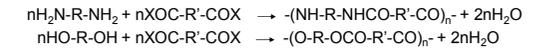
$$[P] = k[Nu][S]$$



### 分子設計指針

1. 酸性度の高い脱離成分 ( $pK_a=1\sim 8$ )
2. 分子内一般塩基触媒作用を有する脱離成分の導入

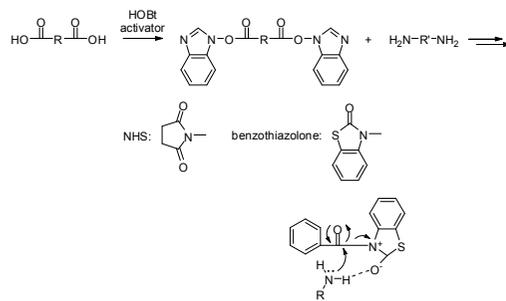
ポリアミド、ポリエステル



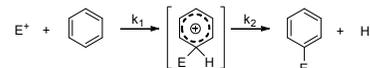
X = Cl, ester, OH, NH<sub>2</sub>

反応性	カルボン酸誘導体	脱離基	共役酸	pKa
	酸クロリド	Cl <sup>-</sup>	HCl	-7
	酸無水物	RCOO <sup>-</sup>	RCOOH	5
	フェノキシチオエステル	Ph-S <sup>-</sup>	Ph-SH	7
	フェノキシエステル	Ph-O <sup>-</sup>	Ph-OH	10
	アルキルエステル	R-O <sup>-</sup>	R-OH	16
	アミド	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	42

### 2. 直接重合法 (活性エステル法)

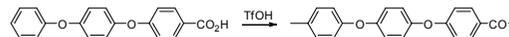


### 3. 芳香族求電子置換反応

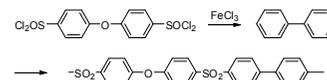


Friedel-Crafts reaction

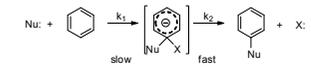
ポリエーテルケトンの合成



ポリエーテルスルホンの合成

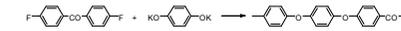


### 4. 芳香族求核置換重合

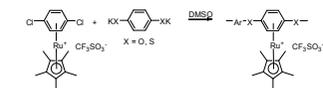
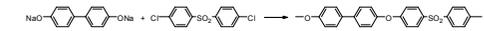


電子吸引性置換基による活性化効果: COR < SO<sub>2</sub>R < NO<sub>2</sub> < NO  
 ハロゲンによる活性化効果: F < Cl < Br < I  
 脱離基: F > NO<sub>2</sub> > Cl > Br > I > N<sub>3</sub> > OSO<sub>2</sub>R > NR<sub>3</sub>

ポリエーテルケトンの合成

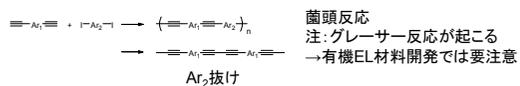


ポリエーテルスルホンの合成

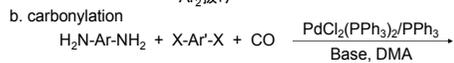


### 5. 遷移金属触媒重合

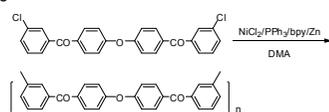
a. Metal coupling (Heck, 菌頭, 鈴木, Stille, ROMP, ADMET)



Ar<sub>2</sub>抜け



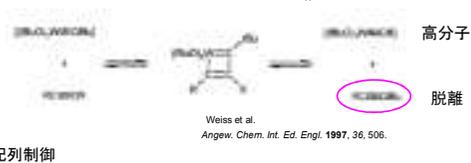
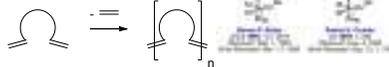
c. Ni coupling



d. Wittig

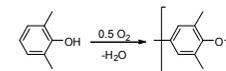
### ADMET

Acyclic Diyen Metathesis

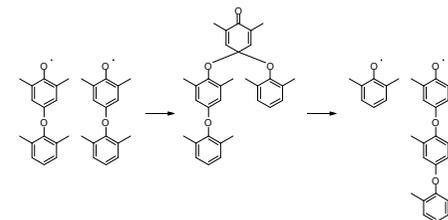


Stephen E. Lehman, Jr., Kenneth B. Wagener "ADMET Polymerization" Handbook of Metathesis" Chapter 3.9. Robert H. Grubbs Ed., Wiley-VCH (Weinheim) 2003.

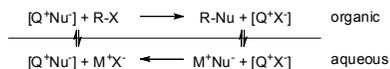
### 6. 酸化カップリング重合



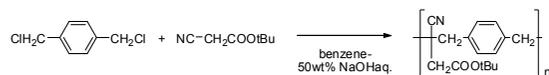
in the presence of CuI-amine complex



### 7. 相間移動触媒重合(PTC法)



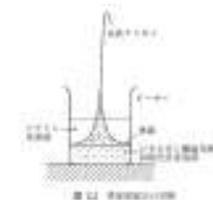
1. 強塩基として安価なNaOH, KOHを使用可
2. 有機層の求核アニオンが溶媒和されず反応性高
3. 有機層のポリマーが加水分解など受けにくい
4. 連鎖縮重合にも応用可能



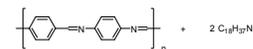
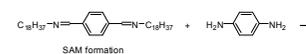
### 重縮合の方法

- 溶融重縮合  
ポリマーの平衡定数が小さい、モノマーの反応性が低い時に用いられる。無溶媒、加熱、減圧下で行われる。ポリマーの精製が容易。原料と生成物の両者が熱的に安定。当量比を揃える。ポリエステル、ポリアミド。
- 溶液重縮合  
温和な条件。最も一般的。
- 固相  
配向性の高いポリマーが得られる。溶解性の悪いポリマー、熱的に不安定なものが用いられる。
- 気相  
溶媒を用いない薄膜法として有用。

### • 界面重縮合 当量比を合わせなくてよい。ナイロン66。



[中條善樹、「高分子化学 I」、p20、丸善、1996]

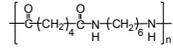


## ポリアミド

・ ナイロン=脂肪族

ε-カプロラクタム⇒6ナイロン(融点210度)

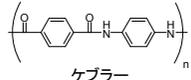
アジピン酸+ヘキサメチレンジアミン⇒66ナイロン(融点260度)



「石炭と水と空気から作られ、鋼鉄よりも強く、クモの糸よりも細い」

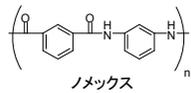
融点付近に解重合してしまう(6ナイロン)⇒界面重合

・ アラミド=主鎖にベンゼン環

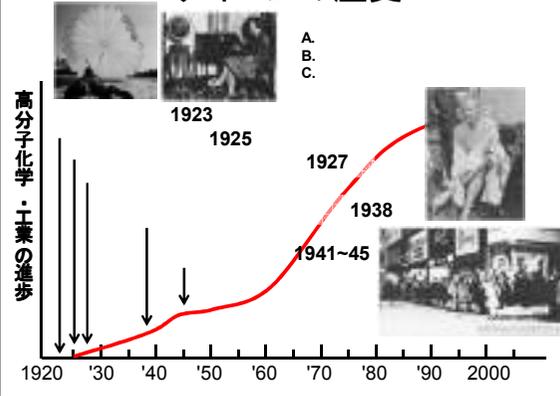


高強度、高耐熱、高耐摩耗性

用途:  
防弾チョッキ、ヘルメット、  
光ファイバーのカバーなど



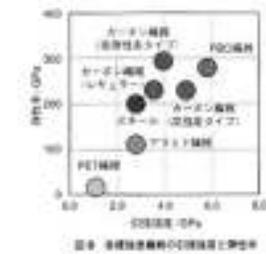
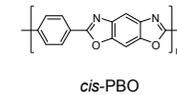
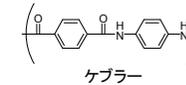
## ナイロンの歴史



## 高強度繊維

高強度繊維を得るには

直線的で剛直な構造の鎖  
繊維がきれいに配向



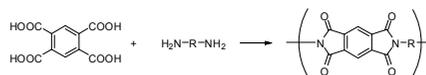
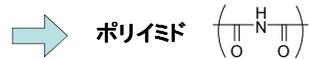
[高分子学会編、「基礎高分子科学」、p296、東京化学同人、2006]

## 耐熱性高分子

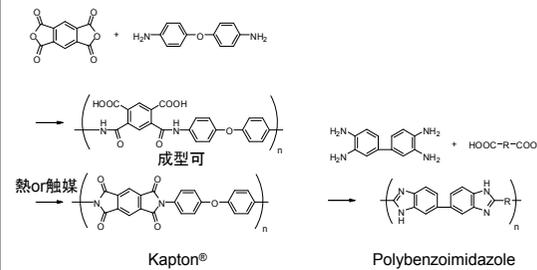
1. 主鎖が剛直(環構造を含む)であること
2. 分子間相互作用大(ヘテロ原子による水素結合など)

・ 成形が容易であること

⇒ 重縮合ポリマーは適している



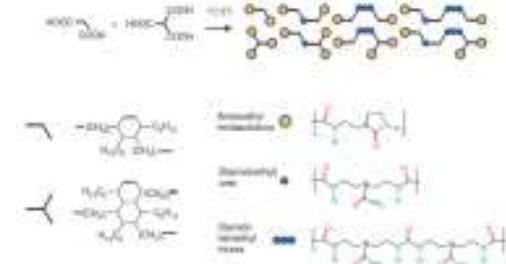
2段法: 1段階目で成型し、2段階目で固化



用途:  
電子回路の絶縁基材など

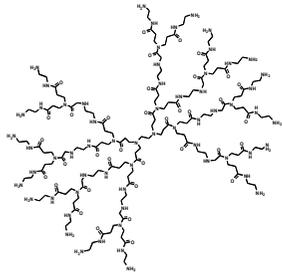
## 自己修復ポリマー

Nature 2008, 451, 977



www.chem.or.jp

## デンドリマー



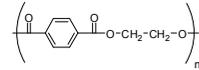
ポリアミドアミン(PAMAM)デンドリマー

- ・水溶性
- ・内部と外部の環境の違い
- ・形
- ・サイズ制御

→薬剤輸送(DDS)に有用

## ポリエステル

・PET



融点260

脂肪族

融点100

過剰のEG→エステル交換により作成

熱可塑性樹脂=エンジニアリングプラスチック(エンブラ)

用途: 容器、フィルム、繊維など

## PETボトル

ガスバリア性の向上→あったかいお茶、ビール

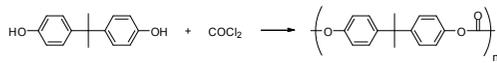
口の白いPETボトル→結晶性の違いにより熱・機械的特性向上

リサイクル問題→夾雑物の除去が課題



帝人ファイバー株式会社HPより引用

## ポリカーボネート



長所:

透明性・耐衝撃性・耐熱性・難燃性など

欠点:

薬品耐性低い、接着剤が使えない

アルカリ・高温高湿下では加水分解が起こる

引張強度を超える力をかけると、白化して透明度が著しく低下する

モノマーが内分泌かく乱物質、毒性?

用途:

CD・DVD、光ファイバー、自動車のメーターのレンズ、

ターミネーターがかけられているサングラス、警察の盾

特殊部隊のヘルメットのバイザー、象が踏んでも壊れない筆箱など

## 今後の課題

如何に分子量を揃えるか

如何に副生成物を減らすか(グリーンケミストリー)

1. アラミド合成
2. エンブラ合成
3. 位置選択性を持つポリフェニレンの重合手法・触媒

再利用の方法

## まとめ

- ・高分子量をえるためには
- ・分子量分布を2に近付けるには
- ・副生成物について
- ・ポリエステル
- ・ポリアミド