

H23年度大学院講義

高分子合成

重付加・付加縮合

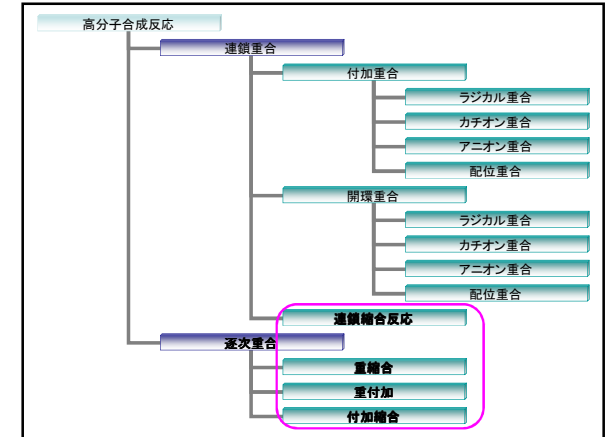
担当: 田中一生 (中條研)

高分子合成の目的

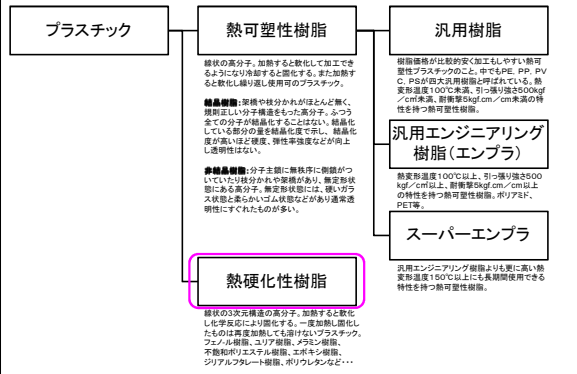
- 高分子量体を得る
- 分子量分布を制御
- 構造制御
- 反応
- 成形
- 機能

本講義の構成

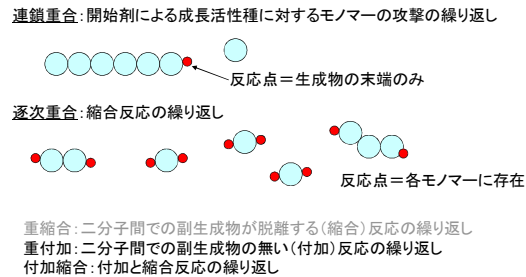
- 理論
- 各論



プラスチックの分類



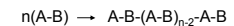
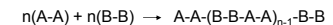
分類の定義



重付加(polyaddition)とは

二分子の官能基間で反応が起り、副生成物が発生せず、共有結合が生成する反応

→環境への負荷が低い、収縮などを小さくできる



統計論的扱いは重縮合と同じ。分子量分布、速度論など。

## 統計論的取り扱い

基本的には重縮合と同じ。副生成物が無いだけ。

$$K = \frac{P}{C_0(1-p)^2}$$

$$\bar{P}_n = \frac{2KC_0}{\sqrt{1+4KC_0-1}} \quad (\text{平衡時})$$

一般に重付加ではKが大きいのので、 $4KC_0 \gg 1$ とすると、

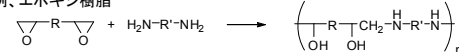
$$\bar{P}_n \cong \sqrt{KC_0} \quad \text{cf. 重縮合 } \bar{P}_n = \sqrt{K+1}$$

重合度は平衡定数と初期濃度に依存する

## 重付加反応

・ 水素移動型(ウレタン、ポリエーテルなど)

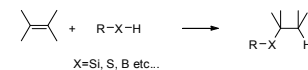
例、エポキシ樹脂



例、ウレタン



例、アルケンへのヘテロ原子の付加

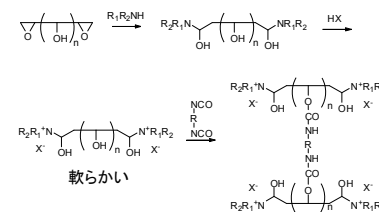


・ 電子移動型(Diels-Alder, [2+2]など)

## エポキシ樹脂

**定義:**分子内に2ヶ以上のオキシラン環(エポキシ基)を有する化合物の総称。通常硬化剤(フェノール、アミン他活性水素を持つ化合物)と併用して、3次元網状ポリマーを形成させて利用

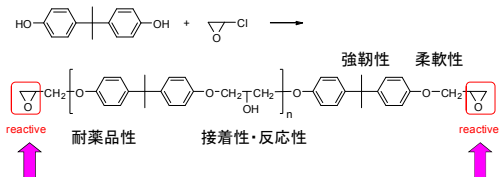
ポリプロピレングリコール(PRG)型  
ポリテトラメチレングリコール(PTG)型



高強度の材料として利用

## ビスフェノールA+エポキシ

両末端のエポキシ基のために、アミン類や酸無水物、ポリアミドの末端アミド、フェノール樹脂の初期縮合体などと反応する事で硬化。



## 硬化剤の性質が材料に反映

他の高分子

BAAAAAAAAAAAAA

開始剤の影響は少ない

ポリウレタン・エポキシ樹脂

ABABABABABABA

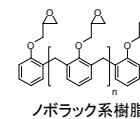
硬化剤の影響が大

重縮合と同様に当量比を揃える  
均一になるまでよく混ぜる

硬化剤(ポリオールやアミン)の選択により様々な特性を付与できる

## 用途その1

電子部品  
→耐熱性・絶縁性



接着剤



架橋型接着 (cf. アクリル+水のアニオン重合)  
→車・飛行機など継続的に過重の掛かる部位

水が大敵

## 用途その2

補修材

関西大震災後の耐震補強  
コンクリートの補修



コンポジット(複合材料)

飛行機・テニスラケット・ゴルフクラブ・  
スキー板・etc...



カーボン繊維/エポキシ樹脂  
コンポジット

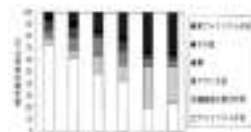
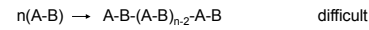
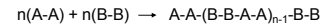
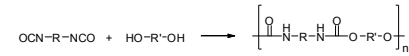


図 1.1 日本複合材料協会調べ(単位:億円)

## ポリウレタン

ウレタン骨格形成反応において、モノマーは反応性が高く、不安定。



そのため、高分子合成で唯一リング重合が達成されていない。

## 用途

- 塗料  
接着剤  
ウレタンフォーム  
・スポンジ  
・充填剤(発泡スチロール)  
繊維  
・スバンデックス  
・ジャージ、水着、レオタード  
革製品  
・人工皮革  
自動車部品  
・バンパー  
・クッション  
医療材料  
防水シート

etc...



日本ポリウレタン工業株式会社HPより引用

## エラストマー

ゴム状の弾力性のある材料の総称  
elastic(弾力性のある) + polymer の造語

熱硬化性エラストマー(ゴム)

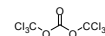
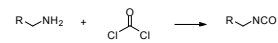
- ・加硫ゴム
- ・熱硬化樹脂系: スチレン系、ポリオレフィン系、  
ウレタンゴム、シリコーン、フッ素



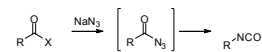
車のバンパー  
三菱化学のHPより引用

熱軟化性エラストマー

イソシアネートを作る反応

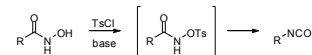


Curtius rearrangement



DPPA

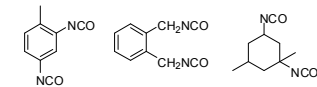
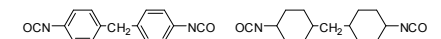
Lossen rearrangement

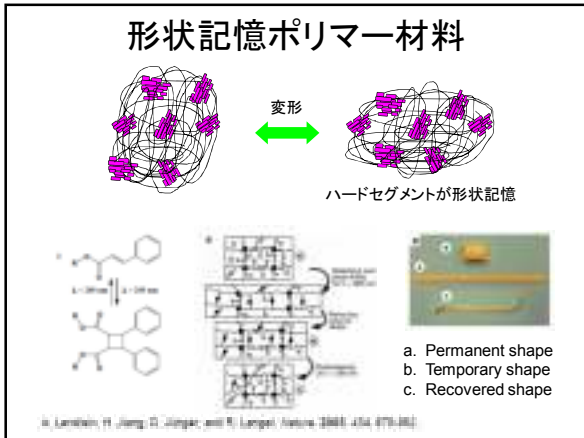
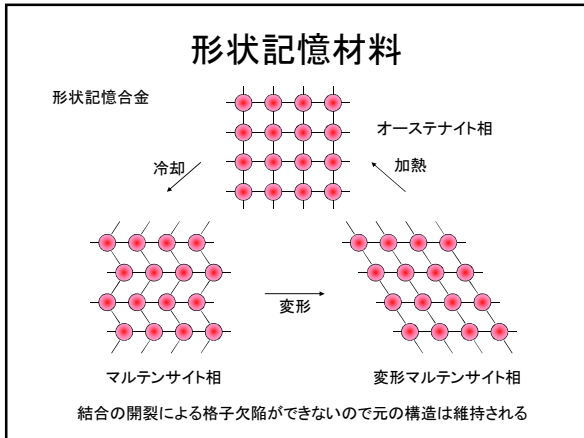
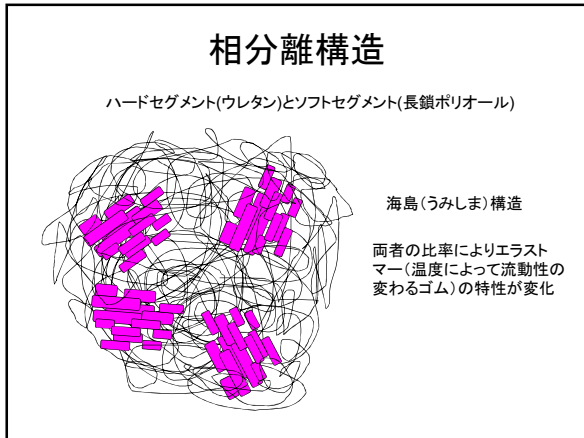
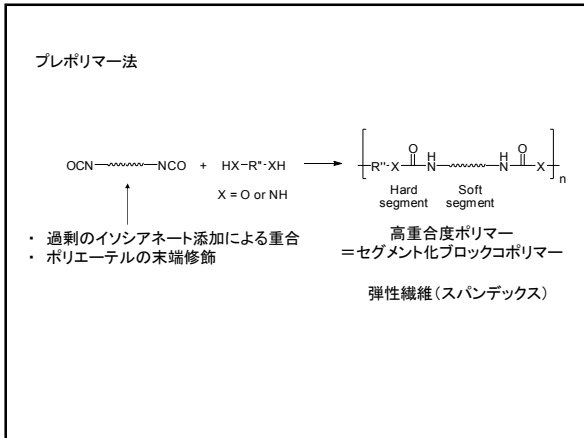
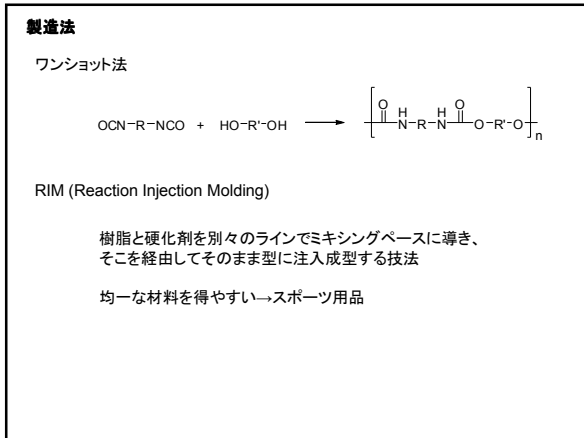
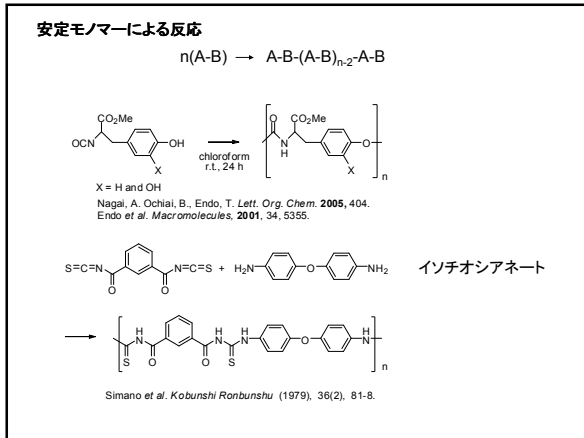


モノマーの性質

反応性高い

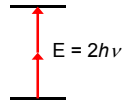
モノマーでの二量化など分解反応が起る







## 多光子吸収



パルスレーザー  
同時に光子を吸収  
倍の波長で励起可能  
ex. 500 nm ← 1000 nm

焦点で起こる  
→ 微細加工し易い



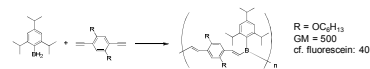
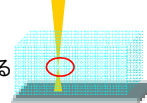
## 二光子レーザーによるパターンニング

三次元のマイクロパターンニング

焦点でのみ  
反応が起こる



理化学研究所 河田聡 主任研究員  
http://www.riken.go.jp/~world/info/release/news/2005/feb/index.html

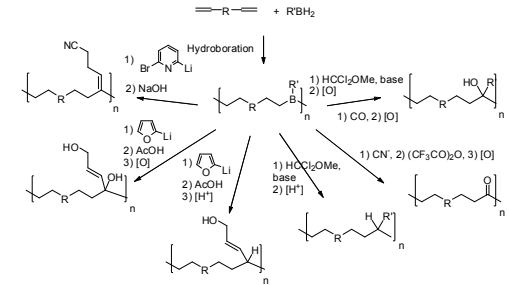


二光子吸収能に優れた色素型高分子  
→ フォトリソ材料



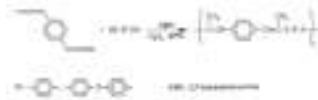
## ホウ素含有ポリマーの利用

有機ホウ素ポリマーは反応性高分子、プレカチオン高分子として有用

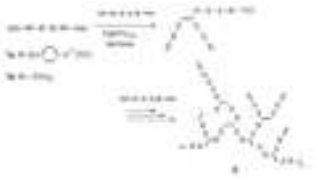


## ・ Sの付加

Endo et al.  
Macromol. Rapid Commun. 15, 607-611 (1994)



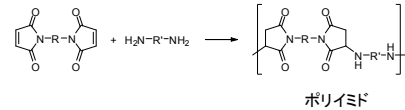
Chujo et al.  
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2007, 45, 3580.



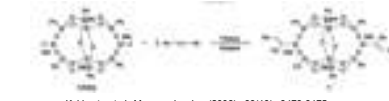
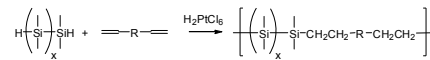
高屈折率材料

## その他のヘテロ原子の付加

### ・ Nの付加



### ・ Siの付加 ハイドロシリレーション



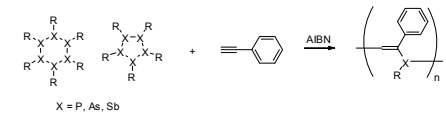
Kakimoto et al. Macromolecules (2006), 39(10), 3473-3475

## 環崩壊重合

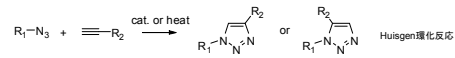
Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization

15

N  
P  
As  
Sb  
Bi



# Click chemistry



K. Barry Sharpless  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021



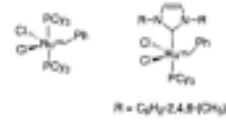
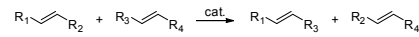
Michino et al.  
*CL*, **2008**, *37*, 154

Scheme 1. Synthesis of the linear polymer of PEG by click chemistry using alkyne-azide reaction. (a) Synthesis of azide-terminated PEG (1.5 kDa), (b) synthesis of alkyne-terminated PEG (1.5 kDa).

# 金属触媒を用いた重合

Grubbs 触媒

オレフィンメタセシス



重付加  
 重縮合

Figure 1. Schematic representation of transition metal-catalyzed metathesis polymerization.

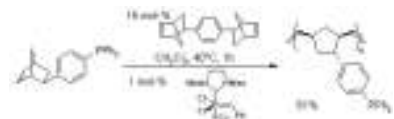


Figure 2. Schematic representation of transition metal-catalyzed polyaddition and polycondensation using catalytic intermediates.

Prof. Miki, Faculty of Materials Science (FMS) and  
 Solar Energy Center  
 Kyoto Univ. 2009, 10, 100-101

# ROMP

Ring-opening metathesis polymerization



E. Arstad, A. G. M. Barrett, B. T. Hopkins, J. Koenberling, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 1975-1977



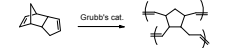
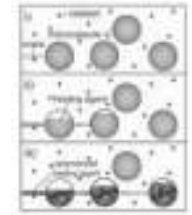
Scheme 2. A rhodium-catalyzed polyaddition reaction.

Prof. Miki, Faculty of Materials Science (FMS) and  
 Solar Energy Center  
 Kyoto Univ. 2009, 10, 100-101

# Self-healing polymer



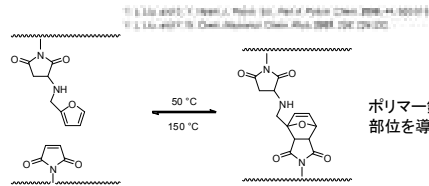
修復法



Self-healing by the release of 11-methacryloyl-2,2-dicyclohexyl ethane in the presence of the Grubbs' catalyst (Scheme 2) and the text.

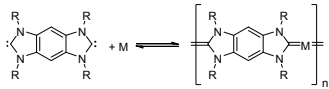
マイクロカプセルに修復剤を充填

### 熱による修復反応



ポリマー鎖に修復反応  
部位を導入しておく

### 金属による修復重合反応



H. H. Pinnau, A. J. Insom, and G. R. Newkome, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1994, 32, 1001-1010.

## 課題と展望

分子量分布の低いものをつくる(安定なイソシアネート等価体)

様々なヘテロ原子を導入するための新規反応開拓

触媒の活性化、反応の精密制御、有機・安価な触媒の開発

リサイクル可能な高分子(可逆性のあるもの)

## 付加縮合とは

### 付加反応と縮合反応の繰り返し

熱硬化性樹脂

モノマー → 低分子量体 → 高分子

成型 硬化

フェノール樹脂、メラミン樹脂など

## 熱硬化性樹脂

加熱すると重合を起こして網目構造を形成し、硬化する樹脂のこと。低分子の状態で成型し、加熱により硬化させる。混合でも硬化は可能。(接着剤)  
ホルムアルデヒドとフェノール類、メラミン、尿素などを反応させたものが付加縮合により合成される熱硬化性樹脂。

フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイミドなど

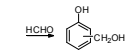
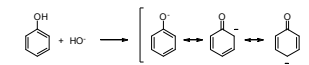
モノマー ⇌ メチロール → 3次元ポリマー

平衡 加熱など

**ホルムアルデヒドとフェノール、ペークライト**:触媒(酸 or アルカリ)によって生成物が変わる

電氣的・機械的性質に優れる。薬品耐性は高いがアルカリには弱い。  
電気機械部品、自動車部品や、フィラーや連結剤として用いられることが多い。

### アルカリ触媒:レゾール樹脂



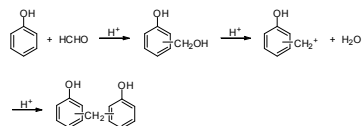
レゾール

レゾールの反応性は高くないのでメチロール基が多く残る  
→加熱するだけで硬化可能

クレゾール、トルエン、キシレン、フェナントレンによっても合成可能



**酸触媒：ノボラック樹脂**



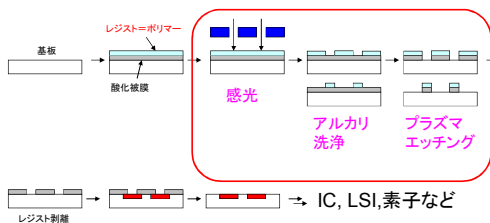
フェノールの反応性が高いのでポリマー化まで進行する  
硬化剤(ヘキサメチレンテトラミン)存在下で加熱すると3次元構造形成



フォトレジスト材

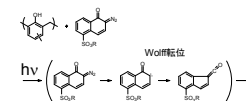
**光パターンニング**

- ・ フトリソグラフィ、パターンニング、ファブリケーション  
フォトレジスト



**フォトレジスト材**

- ・ ポジ  
→ノボラック樹脂+キノジアジド



→ アルカリ処理で溶解

- ・ ネガ  
→エポキシ樹脂、アクリレート樹脂+光酸発生剤

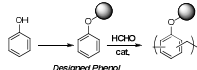
**デザイン型フェノールの精密重合**

フェノール樹脂:球状構造

高分子量体を得るのが困難、すぐゲル化する  
(経験則 フェノール:ホルムアルデヒド=1:0.8)

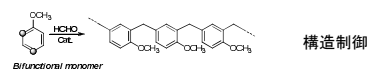
精密設計に基づいたフェノール樹脂の合成ができないか

1. 置換基効果:反応性を落として選択性を上げる

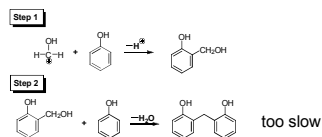


2. 溶媒・添加物の効果

**アニソールの付加縮合**

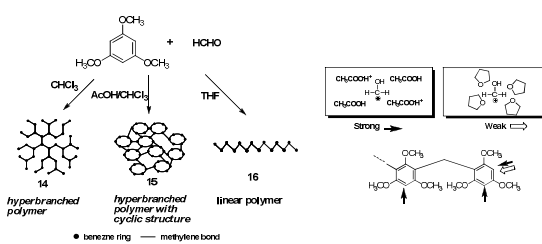


耐熱性、耐酸化反応性、溶解度が大きく向上



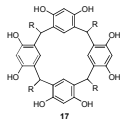
1段階目と2段階目の付加で反応速度が大きく異なる  
→ホルムアルデヒドが大過剰でも分岐(ゲル化)しない

**異なる構造の重合体の作り分け**

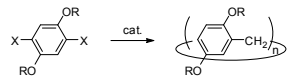


溶媒により反応性を制御→高次構造体に変化

### カリックスアレーン合成



超分子、分子認識、材料化学で有用



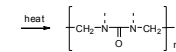
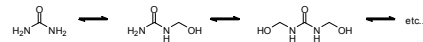
HCl cat.: n = 4  
 Sc(TOF)<sub>3</sub>: n = 3, 5, 8  
 etc...

### 尿素樹脂:ウレア+ホルムアルデヒド

重付加



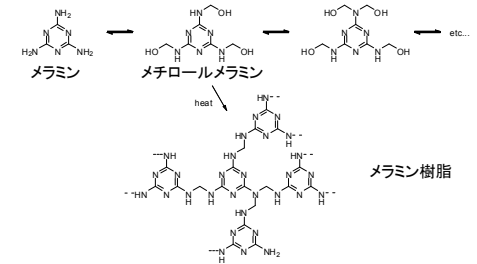
付加縮合



無色透明、着色が容易  
 成型時の体積変化が小さい  
 剛性や硬度、耐熱性、電気絶縁性に優れる  
 耐溶剤性に優れるが、酸・アルカリ・熱水には弱い  
 安価

### メラミン樹脂:メラミン+ホルムアルデヒド

引っ張り強度や硬度が尿素樹脂に比べて優れている。  
 表面光沢を持っているので食器や家具などに利用されている。  
 塗料、接着剤などにも利用。



## 課題と展望

- モノマーや重合法、フィラーなどの新規開拓
- モノマーの精密設計に基づく機能発現
- 分子設計に基づくポリマーネットワークの制御
- リサイクル可能な高分子