

米山准教授の研究

高分子材料は、我々の身の回りの至る所に使われ、生活に密着した素材であります。最近では、高度な機能を有する高分子も開発されています。このような高分子を実現するためには、的確な分子設計をするだけでなく、適切な合成方法を選択する事が重要であります。

そのためには、数多くの合成方法を確保する必要があります。このような目的に従い、特に縮合系高分子に関する**新規な重合方法の開発**を中心に研究を進めております。以下にその内容について次の4つの研究テーマに沿って紹介させていただきます。

研究テーマ：

1. イオン液体を用いた重合方法の開発
2. Click反応を利用した重合方法の開発
3. 未利用資源を活用した重合方法の開発
4. 合成高分子と天然高分子とのハイブリット材料の開発

1. イオン液体を用いた重合方法の開発

イオン液体とは、室温付近で液体状態をとる塩のことであり、分子性化合物(アセトンやメタノールのような分子で構成されている液体)とは異なり、イオンのみで構成されているために、次のような**特徴的な性質**を示す。

- ・蒸気圧がほとんどゼロであり、**揮発性を示さない**
- ・引火性、可燃性が無い
- ・化学的及び熱的**安定性が高い**
- ・極性が非常に高い
- ・イオン伝導性が高い
- ・比熱容量が高い
- ・分解電圧が高く、電気分解しにくい

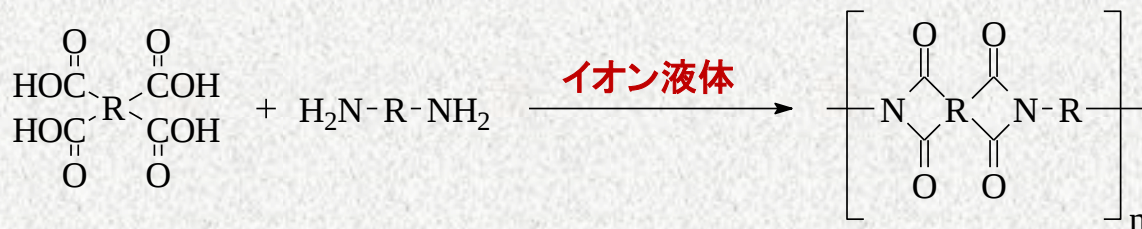
特に、揮発性を示さないために、イオン液体は「**環境調和型溶媒**」、「**グリーン溶媒**」と呼ばれています。このようなイオン液体を溶媒して用いると、**特殊な環境**を提供できると期待される。このようなイオン液体を溶媒とする次のような重合方法を開発しています。

- ・活性の乏しいが安定なテトラカルボン酸を用いたポリイミドの合成
- ・Pd触媒を用いたHeck反応によるポリシナムアミドの合成
- ・ジイソシアナートを用いた重付加による高分子の合成
- ・ビス(エポキシ)化合物を用いた重付加による高分子の合成
- ・ビス(α,β -不飽和カルボニル)化合物とジチオールからのポリチオエーテルの合成
- ・Friedel-Crafts反応によるポリケトン**の合成**

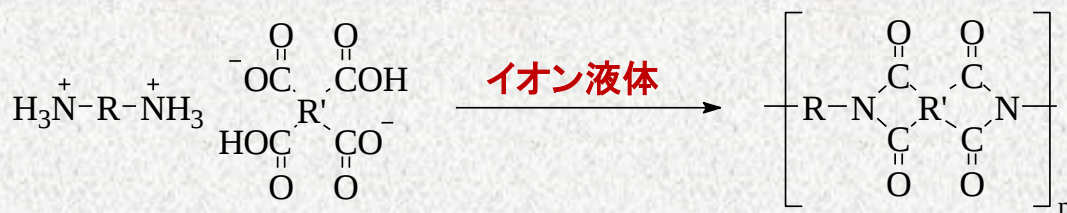
・活性の乏しいが安定なテトラカルボン酸を用いたポリイミドの合成

これまでのポリイミドの合成方法は、高活性なテトラカルボン鎖二無水物を用いる二段階法であった。この際に用いられるテトラカルボン酸二無水物は高い活性のために空気中に存在する水分とも容易に反応して、保存安定性に問題がありました。

それに比べてテトラカルボン酸は安定性に優れている反面、反応性が低く、そのままではポリイミドに用いる事が出来なかった。この際に、イオン液体を用いると、反応性を高めて、ジアミンとから一段階でポリイミドの得られた。



このイオン液体の触媒能は、次のような重合反応にも活用できる事を見出した。



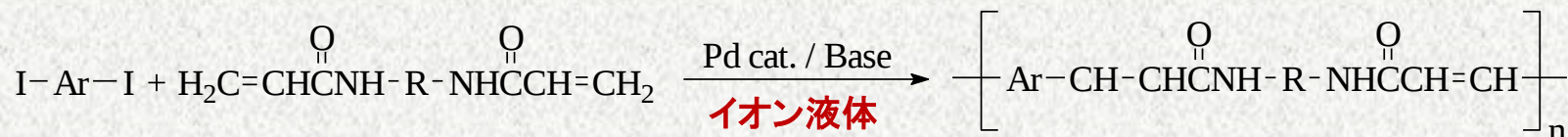
ナイロン塩型モノマー



脂肪族ジアミンを用いた重合に有用なモノマー

・Pd触媒を用いたHeck反応によるポリシンナムアミドの合成

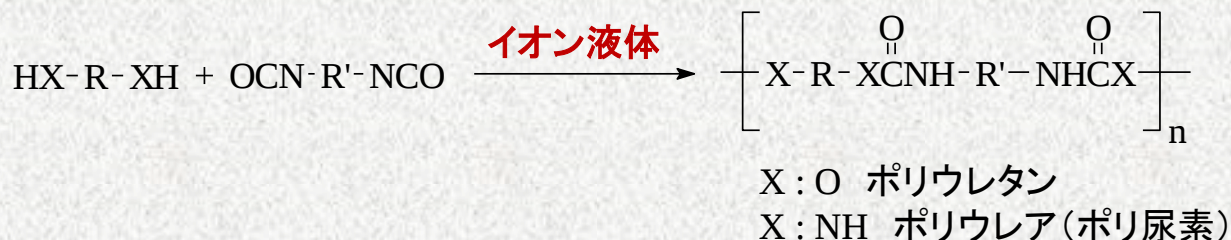
Pd触媒を用いたHeck反応は、アルケンと芳香環を結合させる有力な反応である。この反応を利用してビス(アクリルアミド)と芳香族二ヨウ化物とからポリシンナムアミドが合成出来る事がこれまで知られている。この重合反応がイオン液体中でも同様に進行する事を明らかにした。



この重合では、イオン液体は、溶媒のみとして働くだけでなく、Pd触媒の配位子としても作用していた。

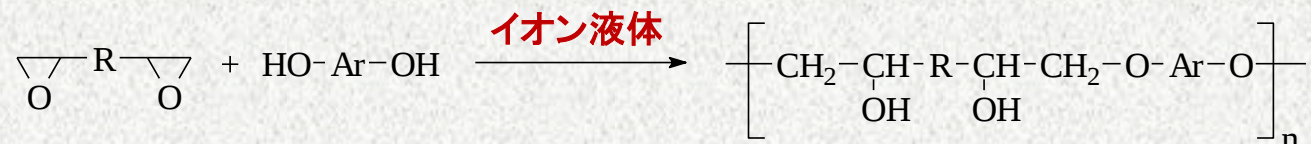
・ジイソシアナートを用いた重付加による高分子の合成

これまでイオン液体を重縮合のための溶媒として用いてきたが、同様に重付加でもイオン液体が用いる事が可能か、ジイソシアナートとジオール(X:O)あるいはジアミン(X:NH)とからのポリウレタンあるいはポリウレア(ポリ尿素)合成を検討した。その結果、イソシアナートはイオン液体中でも十分な反応性を有しており、更に、従来必要であった金属触媒を添加する事無しに目的の高分子が得られる事を明らかにした。



・ビス(エポキシ)化合物を用いた重付加による高分子の合成

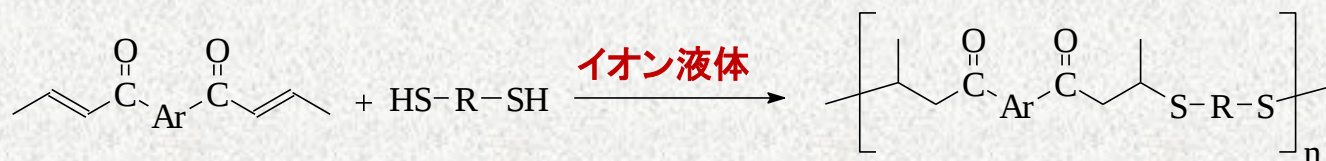
重付加によく用いられるビス(エポキシ)化合物がイオン液体中での重付加でも適用可能か、ジオールとのポリエーテル合成について検討した。その結果、ジオールとの開環付加反応において、イオン液体が**酸触媒**としても作用し、定量的に**ポリエーテル**が得られる事を明らかにした。



また、この重合では、重合溶液からメタノールを加えてろ過する事で高分子を除き、単純な減圧精製にて回収したイオン液体を重合溶媒として**再利用した**ところ、少なくとも**4回**までは問題なく再利用する事が出来た。

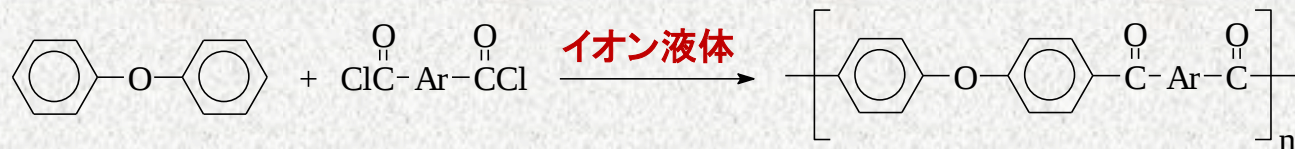
・ビス(α,β-不飽和カルボニル)化合物とジチオールからのポリチオエーテルの合成

α,β-不飽和カルボニル化合物へのチオールのチオーマイケル付加反応は通常起こり難いが、イオン液体の働きでチオーマイケル反応が進行するようになる。この反応を重合反応に適用する事で、**ポリチオエーテル**の合成方法を開発した。



・ Friedel-Crafts反応によるポリケトンの合成

初期のイオン液体として、塩化アルミニウム AlCl_3 を1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドに溶解して得られる1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロロアルミネートがあります。このイオン液体は、水と反応しやすく大気中で不安定であると共に、腐食性が高いために、様々な分野で溶媒として用いられる事はありませんでした。ところで、 AlCl_3 を用いた典型的な反応としてFriedel-Craftsアシル化反応がよく知られており、この反応を利用してポリケトンが合成されている。イオン液体1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロロアルミネートを用いても同様にFriedel-Craftsアシル化反応が反応して、ポリケトンが得られる事を明らかとした。

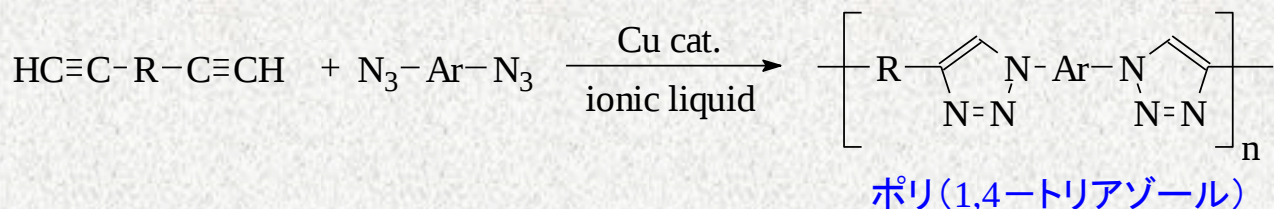


なお、この重合では、ジフェニルエーテルの置換は、主にパラ位で起こっており、位置選択性が高い事が分かった。

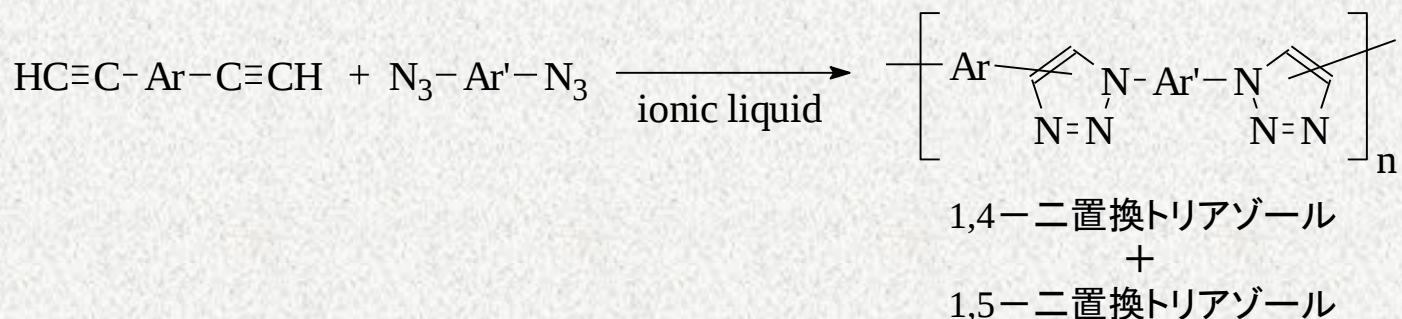
2. Click反応を利用した重合方法の開発

Click反応とは、副生成物なしに目的生成物のみを高収率で与える反応の総称であり、その概念は2001年にShaplessらにより提唱された。Clickとは、シートベルトがカチッと音を立てて録されるように素早く確実に結合が生成する様を例えた言葉である。その代表的な反応に、アルキンとアジド化合物が1,3-双極子環化付加して1,2,3-トリアゾール環を生成するHuisgen反応がある。この反応を**Cu触媒存在下**で行うと1,4-二置換トリアゾールのみが生成する。

この選択的な反応は、イオン液体中でも同様に進行する事を見出し、更に、高分子合成に応用する事で、**ポリ(1,4-トリアゾール)**を**位置選択的**に合成出来る事を見出した。



また、この重合を**Cu触媒無し**に行うと、トリアゾール生成反応は進行するが、得られるポリトリアゾールには、1,4-二置換トリアゾール構造と1,5-二置換トリアゾール構造の両方が含まれおり、位置選択性が乏しい重合であった。

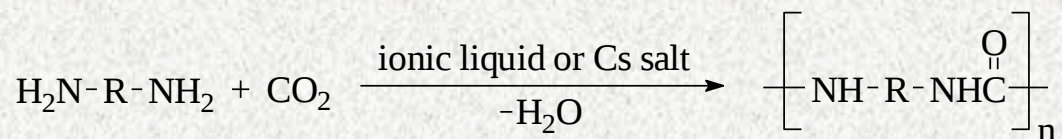


3. 未利用資源を活用した重合方法の開発

・二酸化炭素を用いたポリウレアの合成

二酸化炭素は、温室効果ガスとして地球温暖化の最大の原因とされているが、原料物質と捉えると**安価な炭素源**である。しかし、二酸化炭素は、非常に安定な化合物であるために、その**反応性は低く**、そのままでは利用しにくい化合物である。

この二酸化炭素を触媒(**イオン液体、セシウム塩**)の存在下脂肪族アミンと反応させると、定量的にウレア類が得られる事が報告されている。この反応を脂肪族ジアミンへ適用する事で**ポリウレア(ポリ尿素)**が合成出来る事を見出した。



4. 合成高分子と天然高分子とのハイブリット材料の開発

自然界の存在する高分子である天然高分子には、綿や木材のような多糖や羊毛や絹のようなタンパク質などがある。その中で、セルロースは、化学的な反応を利用する事で様々な形状へ変化させる事ができ、広く利用されている。昔から群馬県において利用されている絹は、溶媒に溶解しないために、繊維として利用されるに留まっている。

しかし、イオン液体を用いる事で、絹を構成している2種類のタンパク質であるフィブロインとセリシンが溶解して、一様な溶液を得る事が出来る事を見出した。

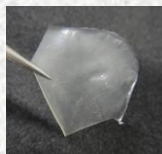


フィブロインー
イオン液体溶液

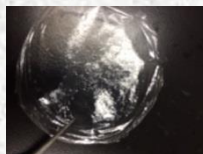


セリシンー
イオン液体溶液

さらに、同様にポリビニルアルコール(PVA)もイオン液体に溶ける事から、両溶液を単純に混合させて得られる混合溶液から湿式法より成膜する事で、絹-PVA複合膜を作成出来る事を見出した。



フィブロインーPVA複合膜



セリシンーPVA複合膜

得られた複合膜は、フィブロインあるいはセリシンの含有率が低い時は柔軟であるが、その割合が増すに従って柔軟性が低下するが、強度は増大する事が分かった。