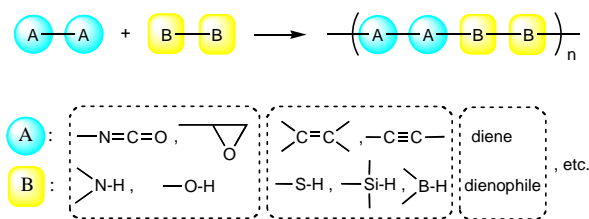


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-6. 重付加・付加縮合
小項目	1-6-1. 重付加

概要（200字以内）

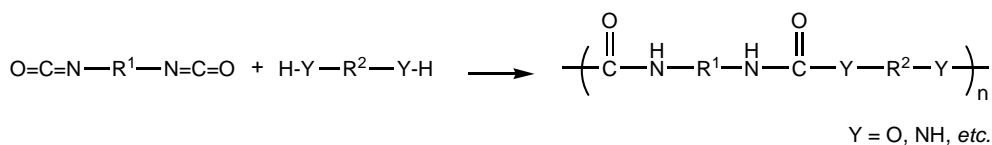
重付加はイソシアナート基やエポキシ基へのアルコールやアミンの付加反応や、アルケン、アルキンなどの不飽和骨格へのS-H、Si-H、B-Hなどの付加反応を素反応とした逐次型の重合法であり、主鎖への官能基の付与が容易にできる特徴をもつ。また、低分子成分の脱離を伴わずに進行するため、接着剤、塗料など工業的にも極めて重要である。今後、新しい重合手法の開拓および、既存の重合系の精密制御が極めて重要と考えられる。



<p><b>新しい重付加の開拓</b></p> <p>新しい主鎖構造 (元素、官能基)</p> <p>↓</p> <p>卓越した性能、機能、 反応性などをもつ 新しい高分子材料</p>	<p><b>重付加プロセスの精密制御</b></p> <p>触媒プロセスにおける 活性のコントロール (高活性化、活性の オンオフ制御)</p> <p>希少金属に依存しない 新規触媒の開発</p>
--	--

現状と最前線

重付加は付加反応に基づく逐次型の重合法であり、種々の官能基をもつ高性能、高機能性高分子の設計、合成手法として広く用いられている。また、重縮合とは異なり低分子脱離成分を生じることなく重合が進行することから、重合（もしくは硬化）後の高分子材料を単離精製することなく直接用いる必要がある接着剤や塗料などの工業的用途においても特に重要な手法である。



式1 重付加の例（ポリウレタン、ポリウレア合成）

本重合には、イソシアナート基へのアルコールやアミンの付加によるウレタン結合やウレア結合の形成反応（式1）や、エポキシ基へのアミン類の開環を伴う付加、アルケンやアルキン類へのチオール類の付加（エン-チオール反応）やヒドロシリル化、ヒドロホウ素化をはじめとするヒドロメタレーションなどの効率の良い付加反応が広く用いられており、このほかにも、1,4-共役付加、Diels-Alder 反応、1,3-双極子付加、メタラサイクル化など多彩な付加反応を素反応とした例も報告されてきている。付加反応の様式や用いる基質の構造に対応した元素、官能基を主鎖構造に付与

できる特徴をもつことから、新しい性能、機能、反応性などの特徴をもった高付加価値な材料の構築法としての今後の展開が期待される。

重付加はA-AとB-Bの2種類のモノマーの連結によって進行する逐次型の重合であるため、十分に高分子量の鎖状高分子を得るには重縮合の場合と同様に反応の効率、モノマーの純度、2種類のモノマーのモルバランスなどが重要な要因となる。これに対し、重付加によって得られる材料を単離、精製操作を行うことなく直接使用する接着剤や塗料などの工業的な用途においては、多官能のモノマーやプレポリマーの反応に基づく場合が多いため、鎖状高分子の合成のような厳密な条件設定の必要はないとされる。しかし、これとは別にそれぞれのモノマー成分を別々に保存し、重合、硬化プロセスの寸前に混合して使用する煩雑さを回避する一液化の技術などが望まれており、保存安定性を十分に確保でき、かつ必要な時に十分な活性を発現できるような、例えば付加型シリコーンにおける触媒の活性制御などといった触媒プロセスの開発に関する研究も活発に行われている。さらには、低環境負荷型の材料開発として可逆性をもった付加反応による重合の検討も重要になると思われる。

#### 将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

多彩なヘテロ原子や官能基の導入を可能とする新しい重付加の開拓

付加触媒の高活性化、活性の精密な制御、希少金属を用いない触媒系の確立

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

可逆的な付加プロセスに基づく重付加

#### キーワード

エポキシ樹脂、ポリウレタン、接着剤、塗料

(執筆者： 富田 育義)