



Title	構造の規制されたグラフト共重合体の合成とその物性
Author(s)	増田, 栄次
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37031
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	ます 増	だ 田	えい 栄	じ 次
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	9 2 1 7		号
学位授与の日付	平成 2 年 3 月 24 日			
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	構造の規制されたグラフト共重合体の合成とその物性			
論文審査委員	(主査) 教授 畑田 耕一			
	(副査) 教授 近松 啓明 教授 村橋 俊一 教授 蒲池 幹治			

論 文 内 容 の 要 旨

グラフト共重合体の構造を精密に規制し、多彩な共重合体を思いのままに合成することは高分子合成化学の大きな課題の一つである。本論文は、アニオン種を用いる高分子開始剤法とマクロモノマーを用いる方法による構造の規制されたグラフト共重合体の合成について検討したものである。

第 I 編では、ポリ(メチルスチレン)誘導体の効率的かつ位置選択的アニオン化によるアニオングラフト重合について述べた。まず、メチル基のオルト位にジメチルアミノ基を有する 3 種のメチルスチレン誘導体の重合性の基礎的検討を行ない、アニオン重合性はスチレンより低い、ポリマーの分子量とその分布を規制できること、また、1,1-ジフェニルエチレンとのアニオン共重合で容易に交互共重合体が得られることを見出した。

単重合体のメチル基のブチルリチウムによるアニオン化ではジメチルアミノ基の分子内配位効果が認められたが、生成ポリマーアニオンの溶解性が低いことメチル基のすべてをアニオン化することはできなかった。一方、1,1-ジフェニルエチレンとの交互共重合体のアニオン化はポリマーアニオンの溶解性が高いため、より効率的に進行した。このポリマーアニオンを開始剤とするメタクリル酸メチルの重合で得たグラフトポリマーの NMR による精密な構造解析から、このアニオングラフト重合でグラフト共重合体の構造規制、すなわち、幹の重合度ならびに枝の重合度とその数の規制が可能であることを明らかにした。

第 II 編には、立体規則性ポリメタクリル酸メチル (PMMA) マクロモノマーの合成とその重合ならびに生成ポリマクロモノマーの物性に関する研究成果を記した。

まず、メタクリル酸メチルの立体規則性リビングアニオン重合を用いて化学構造が同じで、立体規則性

がイソタクチックあるいはシンジオタクチックと異なっているPMMAマクロモノマーを合成した。次に、これらの立体規則性PMMAマクロモノマーのラジカル単独重合、スチレンとの共重合、マクロモノマー間の共重合、 γ 線による放射線重合について検討した。いずれの重合でもイソタクチック体の方がより大きい重合反応性を示すことを見出し、立体規則性がマクロモノマーの反応性に影響を及ぼすことを初めて明らかにした。

次いでマクロモノマーの成長ラジカルの減衰過程をESRにより直接観測することに成功し、停止反応速度定数が低分子モノマーの重合に比べて著しく小さいことを見出し、マクロモノマーの重合では成長反応速度は低下するものの、ポリマクロモノマーラジカル間の停止反応が著しく抑制されるため、全重合速度は低分子モノマーのそれに匹敵するほどになるというマクロモノマーのラジカル単独重合の本質を解明した。さらに、この停止反応の抑制効果は停止機構にまで影響を与え、連鎖移動反応の併発を促すに至ることを生成ポリマー中の開始剤断片の定量から明らかにした。また、マクロモノマーの分子量が大きくなるほど成長ラジカル近傍のセグメント密度が高くなり停止反応が抑制されるため、かえって重合速度が大きくなることを見出した。

一方、イソタクチックマクロモノマーのほうがシンジオタクチックマクロモノマーより大きい重合速度を示すのは、その高い運動性のために成長および停止反応速度はともに増大するものの、成長反応の増大の寄与がより大きいためであることをESRで求めた停止反応速度定数をはじめとする重合素過程のデータをもとに結論づけた。

最後に、立体規則性PMMAマクロモノマー重合体の溶液および固体状態での特性を調べた、GPC測定から、ポリマクロモノマーが溶液中で球に近いコンパクトな形態をとっていること、また、その効果はシンジオタクチックPMMA鎖を有するポリマクロモノマーの方がイソタクチックなものよりも大きいことを見出した。さらに、イソタクチックおよびシンジオタクチックPMMA鎖間に見られるステレオコンプレックスの形成がグラフト共重合体の側鎖間でも起こることを明らかにした。

以上の結果はグラフト鎖の立体規則性の制御方法を開拓し、グラフト共重合体の物性制御の新しい方法を確立したものである。

論文の審査結果の要旨

本論文は、グラフト共重合体の枝の数、その長さ、さらには枝ポリマーの立体規則性などの構造の精密な規制を目指したもので、アニオングラフト重合法ならびに立体規則性マクロモノマーの重合についての2編6章からなっている。

第I編では、金属カチオンに対する配位能を有する置換基であるジメチルアミノ基を有するメチルスチレン誘導体の重合ならびにポリマーのアニオン化について調べ、置換基の配位効果によってポリマー中のメチル基を効率的かつ位置選択的にアニオン化しうることを見出した。また、1,1-ジフェニルエチレンとの共重合体のメチル基をアニオン化し、メタクリル酸メチルをアニオングラフト重合させることによ

って、枝の数およびその長さの規制されたグラフトポリマーが得られることを、生成物の詳細な構造解析から示した。

第Ⅱ編では、まず、立体規則性に優れたリビング重合を活用してイソタクチックおよびシンジオタクチックポリメタクリル酸メチルのマクロモノマーの合成法を開発した。これらのマクロモノマーのラジカル単独重合、低分子モノマーとの共重合、マクロモノマー間の共重合などを行ない、いずれの場合もイソタクチックマクロモノマーの方が高い重合反応性を示すことを見出し、マクロモノマーの重合反応における立体規則性の影響を初めて明らかにした。

さらに、成長ラジカルのESRによる観測、開始剤断片の定量、重合速度の分子量依存性、重合素反応の速度定数ならびに活性化エネルギーについての知見をもとに、マクロモノマーの重合では低分子モノマーの重合に比べて成長速度は低いものの、ラジカル間の停止反応が著しく抑制されるため、かえって重合速度が大きくなるというマクロモノマーの単独重合の本質を解明した。

また、得られた立体規則性ポリマクロモノマーの溶液および固体状態での二、三の物性に対する立体規則性の影響を明らかにするとともに、グラフト共重合体中のイソタクチックおよびシンジオタクチックポリメタクリル酸メチル鎖の間でも高分子立体錯体（ステレオコンプレックス）が形成することを見出した。

以上の結果は、アニオン重合ならびに立体規則性重合の手法を取り入れることによって、グラフトポリマーの精密な構造制御を可能にするとともに、マクロモノマーのラジカル重合の基礎的問題の解決ならびに重合反応に及ぼす立体規則性の影響の実証という高分子化学上の重要な知見を得たものである。さらに立体規則性の制御によるグラフトポリマーの物性制御という実用的にも興味ある成果を得ており、学位論文として価値あるものと認める。