

Title	PREPARATION OF SYNDIOTACTIC POLYMETHACRYLATES AND THEIR STEREOCOMPLEX FORMATIONS WITH ISOTACTIC PMMA
Author(s)	藤本, 信貴
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38832
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	藤本信貴
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 11417 号
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	PREPARATION OF SYNDIOTACTIC POLYMETHACRYLATES AND THEIR STEREOCOMPLEX FORMATIONS WITH ISOTACTIC PMMA (シンジオタクチックポリメタクリル酸エステル の合成とイソタクチック PMMA とのステレオコンプレックス形成)
論文審査委員	(主査) 教授 畑田 耕一 (副査) 教授 苗村浩一郎 教授 蒲池 幹治 助教授 北山 辰樹

論文内容の要旨

ポリメタクリル酸メチルはイソタクチック (it-) 体とシンジオタクチック (st-) 体の両立体異性鎖間で、高分子錯体(ステレオコンプレックス)を形成する。本研究以前には、この他に、st-ポリメタクリル酸、あるいはst-ポリメタクリル酸イソブチルとit-PMMAとのコンプレックスが知られているのみであった。本論文は、メタクリル酸エステルのシンジオタクチックリビング重合の発見を契機として、st-ポリマーの多くが、it-PMMAとステレオコンプレックスを形成することを見出し、コンプレックスを形成し得るst-ポリマーの構造の一般性を明らかにしたものである。

まず、メタクリル酸メチルのst-リビング重合に有効な $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}/\text{R}_3\text{Al}$ を広範なメタクリル酸エステルの重合に適用して、この開始剤が第3級エステルを除くほとんど全てのモノマーで、st-ポリマーを与える汎用性の高いものであることを示した。さらに、この重合反応の速度的解析、開始剤系および重合系のNMR解析結果をもとに重合反応の開始反応ならびに成長反応の立体規制の機構を提案した。

有機アルミニウム化合物によるメタクリル酸メチルの重合では、一般にst-ポリマーが生成することが多い。このst-特異性に着目して、 $\text{R}_3\text{P}-\text{R}'_2\text{AlN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ による高速シンジオタクチックリビング重合を見出した。重合反応は、 -78°C でも極めて迅速に進行し容易に高分子量ポリマーを与えた。生成ポリマーの末端構造をNMRで詳細に解析し、重合反応は R_3P により開始していることを明らかにした。また、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ による重合で生成するit-PMMAリビングアニオンに $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ を加えることにより、立体特異性をit-からst-に変換し、it-PMMAおよびst-PMMAのブロック鎖からなるステレオブロックPMMA、さらにはステレオブロック共重合体の合成に成功した。

これらの立体特異性重合で得たst-ポリマーの多くが、固体混合物の熱処理あるいは適切な溶媒中での混合によってit-PMMAとステレオコンプレックスを形成することを見出した。コンプレックスを形成し得るst-ポリマーの構造の一般性を明らかにし、融点を始めとするコンプレックスの性質について詳細に検討を加えた。現在までに、約30種のst-ポリマーのコンプレックスの生成を確かめ、これらがコンプレックス形成能によって、溶液中での混合によってのみコンプレックスを形成する直鎖アルキルエステルのst-ポリマーとその他のst-ポリマーに分類できることを示した。さらに、先のシンジオタクチックリビング重合で得たメタクリル酸エステルのst-ランダム共重合体、st-ブロック共重合体およびステレオブロックポリマーを用いることにより、コンプレックス形成の可能性を飛躍的

に拡大した。また、溶液中でしかコンプレックスを形成しない直鎖エステルも *it*-PMMA とのステレオブロック共重合体とすることで、固体状態でもコンプレックスを形成することを見出し、混合物の熱処理における相分離とコンプレックス形成の競争的過程の重要性を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、種々のメタクリル酸エステルの *st*-ポリマーならびに共重合体の合成と、得られたポリマーとイソタクチック (*it*-) ポリメタクリル酸メチル (PMMA) との高分子錯体“ステレオコンプレックス”形成についての研究をまとめたものである。

メタクリル酸エステルの重合の立体特異性はしばしばエステル基の構造によって影響されるため、一般性のある立体特異性重合法の確立が望まれていた。本研究では、まず、メタクリル酸メチルの *st*-リビング重合に有効な $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}/\text{R}_3\text{Al}$ を広範なメタクリル酸エステルの重合に適用して、第3級エステルを除くほとんどのモノマーで *st*-ポリマーが得られることを明らかにし、この開始剤の汎用性を実証した。ついで、アルミニウム化合物の *st*-重合特異性に着目して、新しい開始剤系 $\text{R}_3\text{P}/\text{R}'_2\text{AlNPh}$ を見出した。本系による重合は低温でも迅速に進行するのでガラス転移温度が高い高分子量の *st*-ポリマーの合成に適しており、実用的にも価値の高いものである。さらに、重合反応の速度論的解析、開始剤系ならびに重合系の NMR 解析等をもとに重合機構を提案した。また、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ による重合で生成する *it*-PMMA リビングアニオンに R_3Al を添加することにより成長種の立体特異性を変換できることを見出し、この方法を用いて立体規則性の異なるブロックが繋がったステレオブロックポリマーを合成することに成功した。

ついで、従来、*it*-PMMA と *st*-PMMA の間でしか生成しないとされていたステレオコンプレックスが、多くの *st*-ポリメタクリル酸エステルと *it*-PMMA の間でも生成することを明らかにした。さらに、種々のランダム共重合体、ブロック共重合体、ステレオブロックポリマーなどにコンプレックス形成の可能なポリマーの組合せを広げることに成功した。また、*st*-ポリマーの構造に応じたコンプレックス生成条件を着実に解明しており、特に、ステレオブロックポリマーを用いた研究から、固体状態でのコンプレックス形成が各成分ポリマーの相分離との競争的な過程であるという新しい視点を明確にした。

これらの研究成果は、高分子の立体構造制御に関する基礎的研究をステレオコンプレックス形成を高分子ブレンドの特性制御の手法のための一分野と考えるまでに拡張したもので、高分子化学の発展に寄与するところ大である。よって博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。