

Title	Stereospecific Polymerization and Copolymerization of Stereoregular PMMA Macromonomers
Author(s)	中川, 修
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39788">https://hdl.handle.net/11094/39788</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</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	なか がわ おさむ 中 川 修
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 12555 号
学位授与年月日	平成8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	Stereospecific Polymerization and Copolymerization of Stereoregular PMMA Macromonomers (立体規則性 PMMA マクロモノマーの立体特異性重合ならびに共重 合)
論文審査委員	(主査) 教授 畑田 耕一  (副査) 教授 村橋 俊一 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

マクロモノマーは構造の制御された分岐ポリマーの合成に有効な出発物質として注目されている。しかし、ポリマーの物性に大きく影響する分岐ポリマーの立体規則性の制御を目的とした研究はあまり例がない。本論文は、主鎖・側鎖の立体構造および末端基構造が規制された櫛型ポリマーおよびグラフトポリマーの合成法、構造解析法ならびにその特性に関する研究をまとめたものである。

まず、メタクリル酸メチルの立体特異性リビング重合を用いて末端にアシル基を有するポリメタクリル酸メチル(PMMA)を合成した。このアシル基を水酸基に変換した後、立体特異性アニオン重合に適したメタクリロイル基を末端に導入して、メタクリロイル型立体規則性 PMMA マクロモノマーを得た。第一章では、その合成法と構造解析の詳細について述べた。

第二章では、PMMA マクロモノマーのアニオン重合による構造の制御された櫛型ポリマーの合成について述べた。PMMA鎖を重水素化した櫛型ポリマーの<sup>1</sup>H NMR 解析より、トルエン中 *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr による重合 [I] で得られた櫛型ポリマーの主鎖はイソタクチック (*it*-) であり、テトラヒドロフラン中 1,1-ジフェニルヘキシルリチウムによる重合 [II] で得られた櫛型ポリマーの主鎖はシンジオタクチック (*st*-) であることを明らかにした。

第三章では、マクロモノマーとメタクリル酸エステルとのアニオン共重合による立体規則性グラフトポリマーの合成について述べた。この共重合においても [I] および [II] の重合系を用いることにより、主鎖・側鎖の立体構造の規制されたグラフトポリマーが得られた。また、得られたポリマーの末端基構造も明確であるため、<sup>1</sup>H NMR による詳細な解析から共重合組成比(枝の間隔)、枝の数ならびに数平均分子量も決定することができた。これら櫛型ポリマーおよびグラフトポリマーの合成法は、立体規則性マクロモノマーの合成により側鎖の立体構造を制御し、主鎖の立体構造をマクロモノマーの立体特異性重合により制御するものである。これまで広く用いられてきたラジカル重合法では主鎖の立体規制は困難であり、本研究は立体規則性分岐ポリマーの合成法を確立したものである。

上述のアニオン重合ならびに共重合において、*it*-マクロモノマーは *st*-マクロモノマーより高い反応性を示した。第四章では、ラジカル重合におけるマクロモノマーの反応性の立体規則性依存性について述べた。ESR法を併用して求めた成長速度定数は *it*-マクロモノマーの方が大きかった。同様の結果がスチレン型 PMMA マクロモノマーについて報告されており、本研究により、*it*-マクロモノマーの反応性は、重合性官能基、重合機構によらず *st*-マクロモノマーのそれより高いことが明らかとなった。

第五章では、分岐ポリマーの立体規則性が物性に及ぼす影響を調べた結果について述べた。立体規則性櫛型ポリマーの溶液中での分子の広がり主鎖の立体構造に影響を受けることを見出した。主鎖に *it*-PMMA 鎖、側鎖に *st*-PMMA 鎖を有するグラフトポリマーおよびその逆の組み合わせのポリマーは、分子内と分子間の両方でステレオコンプレックスを形成し、分子内ステレオコンプレックス形成は主鎖と側鎖の立体規則性の組み合わせに大きく影響されることを見出した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、立体規則性マクロモノマーのアニオン重合による分岐高分子の主鎖および側鎖の立体構造制御、ならびに、得られた立体規則性櫛型ポリマーおよびグラフトポリマーの特性に関する研究成果を述べたものである。

まず、第1章では、メタクリル酸メチル (MMA) の立体特異性リビング重合を用いたメタクリロイル型立体規則性 PMMA マクロモノマーの合成法と構造解析の詳細について述べている。ついで、第2章では、PMMA マクロモノマーのアニオン重合による構造の制御された櫛型ポリマーの合成に成功している。PMMA 鎖を重水素化した櫛型ポリマーの  $^1\text{H}$  NMR 解析より、トルエン中  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$  による重合で得られた櫛型ポリマーの主鎖は、イソタクチック (*it*-) であり、テトラヒドロフラン中 1,1-ジフェニルヘキシルリチウムによる重合で得られた櫛型ポリマーの主鎖はシンジオタクチック (*st*-) であることを明らかにしている。第3章は、マクロモノマーとメタクリル酸エステルとのアニオン共重合による主鎖、側鎖の立体構造の規制された立体規則性グラフトポリマーの合成について述べたもので、 $^1\text{H}$  NMR による詳細な解析から共重合組成比 (枝の間隔)、枝の数ならびに平均分子量の決定法を確立している。これらの成果は、従来広く用いられてきたラジカル重合法では困難なグラフトポリマーの主鎖の立体規則の手法を確立したものである。

上述のアニオン重合ならびに共重合において、*it*-マクロモノマーが *st*-マクロモノマーより高い反応性を示すことを見出されている。また、第4章では、ESR法とNMR法を併用してマクロモノマーのラジカル重合の成長速度定数を求め、ラジカル重合でも *it*-マクロモノマーの方が反応性の大きいことを明らかにした。この結果は、立体規則性 PMMA マクロモノマーの反応性の違いが、重合機構や官能基の構造に依存しない PMMA 鎖の立体規則性の違いそのものに由来するものであることを示すもので、立体構造と高分子反応の観点から興味深い成果である。

第5章では、分岐ポリマーの立体規則性が物性に及ぼす影響を調べた結果について述べている。立体規則性櫛型ポリマーの溶液粘度の分子量依存性から、分子の広がりが主鎖の立体構造の影響を受けることを見出している。また、主鎖と側鎖が立体規則性の異なる PMMA 鎖で形づくられているグラフトポリマーが、分子内と分子間の両方でステレオコンプレックスを形成し、分子内ステレオコンプレックス形成は主鎖と側鎖の立体規則性の組み合わせに大きく影響されることを見出している。

以上、本論文は、従来困難であったマクロモノマーのアニオン重合の手法を確立し、櫛型ポリマーならびにグラフトポリマーの立体構造の制御に成功したもので、立体規則性分岐高分子という新しい高分子構造を創出し、その特性を明らかにしており、理学博士の学位論文として価値あるものと認める。