The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Stereospecific Polymerization and Copolymerization of Trialkylsilyl Methacrylate
Author(s)	何, 守鋼
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40262
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【65】

氏　　名	何（か）　守（しゅ）　鋼（ごう）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　13245　号
学位授与年月日	平成9月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	Studies on Stereospecific Polymerization and Copolymerization of Trialkylsilyl Methacrylate **メタクリル酸トリアルキルシリルの立体特異性アニオン重合ならびに共重合に関する研究**
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　畑田　耕一 （副査） 教　授　谷　一英　　教　授　蒲池　幹治　　教　授　北山　辰樹

論　文　内　容　の　要　旨

メタクリル酸トリアルキルシリル，特に，トリメチルシリル(TMSMA)は，容易にメタクリル酸に変換でき，アニオン重合可能なメタクリル酸の誘導体として，分子量の制御されたポリメタクリル酸(PMAD)や両親媒性ブロック共重合体の合成に用いられてきた。一般に，ポリマーの特性はその立体規則性に依存することが知られているが，分子量ならびに分子量分布と同時に立体規則性の制御されたPMADあるいはその共重合体が得られた例はなく，それらの特性に対する立体構造の影響についての研究は遅れている。本研究は，メタクリル酸トリアルキルシリルの立体特異性リビングアニオン重合の開発，立体規則性が高く，分子量分布の制御されたPMADならびにそのブロック共重合体の合成，ならびにその物性に及ぼす立体規則性の影響を明らかにすることを目的としたものである。

1980年代後半に，メタクリル酸アルキルの重合で，高度にイソタクチックおよびシンジオタクチックなポリマーを与えるリビング重合系（*t*-BuMgBrおよび*t*-BuLi／R_3Al）が見出された。これらの知見に基づいて，3種のメタクリル酸トリアルキルシリルのアニオン重合をこれらの開始剤系を用いて行い，重合停止後に生成するPMADの立体規則性ならびに分子量分布を調べた。これらの重合では立体規則性の高いPMADは得られなかったが，MMAの重合で分子量分布の広いポリマーしか与えなかった*t*-BuLiによるTMSMAの重合では，分布の狭い高度にイソタクチックなPMADが得られることを見出した。これらの結果を第1章にまとめた。

ついで，かさ高いアルミニウムフェノキシドを*t*-BuLiと組み合わせて開始剤に用い，TMSMAの重合を行った。そのうち，*t*-BuLi／bis(2,6-di-*t*-butylphenoxy)methylaluminum[$MeAl(ODBP)_2$](Al／Li=5)の組み合わせによるトルエン中−78℃でのTMSMAの重合で，高度にシンジオタクチックで分子量分布の狭いPMAD(*rr*=96%)が生成することを見出した。この開始剤によるメタクリル酸エチル(EMA)の重合ではヘテロタクチックポリマーが生成するのとは際だって対照的な結果である。これらの結果を第2章に述べた。

第3章では，*t*-BuLi／$MeAl(ODBP)_2$によるTMSMAの重合をさらに詳しく検討した。その結果，開始剤のAl／Li比を5とし，−95℃で重合を行うと，*rr*含量98%を越えるPMADが得られた。この値はこれまでに報告されているうちで最も高い値である。また，重合反応はリビングに進行することを明らかにした。*t*-BuLiによる重合で得られるポリマーアニオンに$MeAl(ODBP)_2$を添加してTMSMAの重合を続けることによって，これまでで最も立体規則性の高いステレオブロックポリマーを得ることに成功した。

第4章では，*t*-BuLi／$MeAl(ODBP)_2$によるTMSMAとメタクリル酸アルキルの共重合反応の制御について述べ

た。すなわち，*t*-BuLi／MeAl(ODBP)$_2$によるEMAとTMSMAの共重合では，立体的かさ高さの小さいEMAが優先的にMeAl(ODBP)$_2$の配位を受けて活性化されるため，先に重合し，この後TMSMAの重合が引き続いて起こる結果，ヘテロタクチックpoly(EMA) とシンジオタクチックPMADブロックからなるブロック共重合体が一段階で生成することを見出した。さらに，メタクリル酸*t*-ブチルを加えた3成分系共重合でもブロックポリマーが得られた。このようなモノマーの選択的活性化の機構は，MeAl(ODBP)$_2$存在下でのモノマーNMR化学シフトの変化からも裏付けられた。これらの結果は，メタクリル酸エステルのリビング重合による高分子構造の多重制御すなわち，分子量，分子量分布，立体規則性ならびにモノマー連鎖が同時に制御できることを示している。

合成したPMADの溶解性および熱安定性は立体規則性に影響されることから，ポリマーの物性は立体構造に依存することがわかった。また，これまで合成された中で最も*rr*含量の高い(92%)のポリメタクリル酸メチルに比べて，*rr*含量98%のポリマーは結晶になりやすく，ステレオブロックポリマーのステレオコンプレックス形成が容易であるなどの特徴をもつことがわかった。

論文審査の結果の要旨

ポリメタクリル酸(PMAD)は電解質高分子の代表的な例としてこれまで多くの研究が行われてきたが，構造の制御されたPMADの合成例は限られている。一つの方法はメタクリル酸のカルボキシル基を保護したメタクリル酸トリアルキルシリルを，分子量などの構造制御に有利なアニオン重合法で重合することで，分子量の制御された両親媒性ブロック共重合体の合成などに用いられてきた。しかしながら，分子量と同時に立体規則性の制御されたPMADあるいはその共重合体の得られた例はなく，それらの特性に対する立体構造の影響についての研究は遅れている。本論文は，メタクリル酸トリアルキルシリルの立体特異性リビングアニオン重合の開発，立体規則性が高く，分子量分布の制御されたPMADならびにそのブロック共重合体の合成，ならびにその物性に及ぼす立体規則性の影響を調べたものである。

まず，メタクリル酸アルキルの重合で高度にイソタクチックおよびシンジオタクチックなポリマーを与えることが知られているリビング重合系(*t*-BuMgBrおよび*t*-BuLi／R_3Al)を用いて，3種のメタクリル酸トリアルキルシリルのアニオン重合を行っている。これらの重合では立体規則性の高いPMADは得られなかったが，*t*-BuLiによるメタクリル酸トリメチルシリル(TMSMA)の重合では，分布の狭い高度にイソタクチックなPMADが得られることを見出している。

ついで，かさ高いアルミニウムフェノキシドを*t*-BuLiと組み合わせて開始剤に用い，TMSMAの重合を行った。そのうち，*t*-BuLi／bis(2,6-di-*t*-butylphenoxy)methylaluminum[MeAl(ODBP)$_2$](Al／Li=5)の組み合わせによるトルエン中でのTMSMAの重合で，高度にシンジオタクチックで分子量分布の狭いPMADが生成することを見出した。特に，開始剤のAl／Li 比5，−95℃での重合で，*rr*含量98%を越えるPMADを得ている。この値はこれまでに報告されているうちで最も高い値である。これから誘導されたPMMAは容易に結晶化する。また，*t*-BuLiによる重合で得られるイソタクチックポリマーアニオンにMeAl(ODBP)$_2$を添加してTMSMAの重合を続けることによって，これまでで最も立体規則性の高いステレオブロックポリマーを得ることに成功している。

t-BuLi／MeAl(ODBP)$_2$による重合ではMeAl(ODBP)$_2$によるモノマーへの配位・活性化が重要な役割を果たしていることに着目し，TMSMAとより立体障害の小さいEMAの共重合反応を行い，EMAが優先的に活性化されて先に重合し，この後TMSMAの重合が引き続いて起こって立体規則性ブロック共重合体が一段階で生成することを見出している。この手法は3成分系共重合にも適用できる。

以上のように，本論文は，メタクリル酸シリルエステルのアニオン重合で，分子量，分子量分布，立体規則性ならびにモノマー連鎖を同時に制御しうる重合系を見出して，リビング重合による高分子構造の多重制御を可能にした初めての例であり，精密重合の新しい分野を切り開いたものといえ，博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。