



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Radical/Cation Transformation Polymerization and Its Application to the Preparation of New Types of Polymers                                    |
| Author(s)    | 郭, 海清   |
| Citation     | 大阪大学, 1997, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/40871">https://hdl.handle.net/11094/40871</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">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           | 郭 海 清  |
| 博士の専攻分野の名称    | 博士 (理 学)   |
| 学 位 記 番 号     | 第 13325 号  |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 9 年 6 月 12 日  |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 2 項該当   |
| 学 位 論 文 名     | Radical/Cation Transformation Polymerization and Its Application to the Preparation of New Types of Polymers<br>(ラジカル/カチオン変換重合による新規高分子の合成) |
| 論 文 審 査 委 員   | <p>(主査)<br/>教 授 蒲池 幹治</p> <p>(副査)<br/>教 授 中村 晃 教 授 森島洋太郎 助教授 原田 明</p>  |

### 論 文 内 容 の 要 旨

ラジカル重合は、現在、最も広く高分子の工業生産に利用されている高分子合成法である。従って、古くから、様々な研究が展開され、大まかには体系化されたと言っても過言ではない。しかし、ラジカル重合で得られるポリマーのシーケンスや立体規則性の制御が可能になれば、得られる高分子の物性に多様性をもたらすことか期待でき、その用途はさらに広がるであろう。このような観点から、シーケンスの制御可能なラジカル重合や立体規則性ポリマーを得るための研究に関心が向けられている。金属イオンによるラジカルの安定化やイニフタなどラジカル重合における構造規制の研究はすでに報告されていた。近年、開始ラジカルからアクセプターへの電子移動反応を利用し、テレケリックポリマーを経由するブロックコポリマーの合成も報告されていた。しかし、生長過程でのラジカル/イオン変換重合は報告がなかった。

本論文では、ラジカル重合でシーケンスの制御を目指して、ラジカル重合過程に電子移動反応を組み入れた新たな活性種変換重合を企画し、その可能性を検討した。その結果、ビニルモノマーの生長ラジカルからカチオンへの末端変換によって、テレケリックポリマーを経由せず、一段階でブロック共重合体の合成ができるを見い出した。そのラジカル/カチオン変換重合を利用し、新たなブロックコポリマーを合成した。

まず、アクセプターの  $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$  の存在下で AIBN によるパラメトキシスチレンの重合を行うと、AIBN によるラジカル重合に比べて、著しく重合が促進されることを見い出した。モデルのアゾ化合物を用い、ESR や重合反応などで得られた基礎データから、これは、先ずパラメトキシスチレンのラジカル重合が起こり、ラジカル末端は電子供与基を有するから、生長ラジカルから  $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$  への電子移動がおこりカチオンへ変換されカチオン重合がおこったことが分かった。

そのラジカル/カチオン変換重合を利用し、AIBN/ $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ /MOS 系にカチオン重合のみ可能なシクロヘキセンオキシド (CHO) を添加した重合系からブロックコポリマー Poly(MOS-b-CHO) の合成ができるを見い出した。ブロックコポリマーの生成は抽出分離や濁度実験、TLC などで確認した。

さらに、そのラジカル/カチオン変換重合をほかのモノマー群へ拡張し、次のブロックコポリマーを合成した。

AIBN/Ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>/ビニルカルバゾール(VCZ)/CHO 系から Poly(VCZ-b-CHO), AIBN/Ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>/VCZ/CHO/ビスクロメチルオキセタン (BCMO) 系から Poly(VCZ-b-CHO/BCMO), AIBN/Ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>/アクリロニトリル (AN)/*n*-ブチルビニルエーテル(BVE)/CHO 系から Poly[(AN-r-BVE)-b-CHO]を合成した。さらに, *n*-ブチルビニルエーテルの替りに *t*-ブチルビニルエーテル(*t*-BVE)を用い, Poly[(AN-r-*t*-BVE)-b-CHO]を合成し, その加溶媒分解により, 水酸基を有する水にも親和力のあるブロックコポリマー Poly[(AN-r-ビニルアルコール)-b-CHO]を合成した。

### 論文審査の結果の要旨

この論文は, 高分子合成の面で新しい重合法を発見し, これまで合成出来なかった新種のブロック共重合体の合成に成功している。ラジカル重合は, 最も広く利用されている高分子合成法であるが, 生長末端を規制するものがなく, その反応制御は極めて困難であった。同君は, ラジカル重合に電子移動反応を組み入れた活性種変換による高分子合成法, すなわち, 生長しているラジカルを高分子生成過程中にイオンに変換し, ラジカル重合をイオン重合に変換して高分子を合成する新たな高分子合成法を考案した。この方法を利用して, 従来の方法では合成出来ない新たな高分子を合成した。

このように, 本論文は, 新しい重合法を開発したものであり, 博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。