



Title	立体規則性均一ポリメタクリル酸メチルの合成・単離とその物性
Author(s)	宮武, 信雄
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/41002">https://hdl.handle.net/11094/41002</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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	宮 武 のぶ お 雄
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 4 9 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 9 年 12 月 19 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	立体規則性均一ポリメタクリル酸メチルの合成・単離とその物性
論 文 審 査 委 員	<p>(主査) 教 授 畑田 耕一</p> <p>(副査) 教 授 苗村浩一郎 教 授 岡田 正 教 授 北山 辰樹 教 授 蒲池 幹治</p>

### 論 文 内 容 の 要 旨

合成高分子には、一般に分子量、立体構造などのさまざまな意味で分布があり、その構造や特性は平均としてしか捉えられない。本論文では、このような分布を持たない均一ポリマーを得るために一般的な方法の開拓と、高分子科学における均一ポリマーの有用性を示すことを目的として、超臨界流体クロマトグラフィー(SFC)による立体規則性ポリメタクリル酸メチル(PMMA)の重合度分別に関する研究を行った結果について述べた。以下にその概要を示す。

重合度分別によって効率よく均一ポリマーを単離するためには、もとになるポリマーの分子量と化学構造を精密に規制することが重要である。第1章では、ポリマー鎖の末端を含めて高度にイソタクチック(it-)あるいは高度にシンジオタクチック(st-)なPMMAの合成をめざして、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ あるいは $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}/\text{R}_3\text{Al}$ 錯体によるMMAの立体特異性リビング重合の停止反応における立体制御について検討した。

第2章では、第1章の方法で得られたit-およびst-PMMAのSFCによる重合度分別について述べた。SFCの分離条件を最適化することにより、100量体(分子量10070)までの均一PMMAがそれぞれ純粋に単離できることを見出した。100量体に至る均一ポリマーを重合度分別によって得る研究は、これまでに全く例のないものである。

第3章から第5章では、均一PMMAの高分子研究への応用について述べた。まず、均一なit-およびst-PMMAのガラス転移温度( $T_g$ )および融解温度を示差走査熱量分析法で測定し、その分子量依存性を調べた(第3章)。従来、自由体積理論から導かれる分子量と $T_g$ との関係は、分子量3000以下では成立しないと考えられていたが、均一ポリマーを用いることによって、この理論が低分子量域でも有効であることが示された。また、均一なit-PMMAは高い結晶性を示すことが明らかになった。

第4章では、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた分子量測定における、均一PMMAの応用について述べた。均一PMMAは、分子量較正曲線の作成や装置広がり係数の測定のための標準試料として有用であることが実証された。

第5章では、立体規則性均一PMMAの会合体(ステレオコンプレックス)形成について述べた。均一なit-およびst-PMMAの混合物についてGPC測定を行うことにより、会合体がit-体1分子とst-体1分子から形成されること、

ならびに、会合体形成には最低で42程度の重合度が必要であることが明確に示された。

## 論文審査の結果の要旨

リビング重合に代表される重合反応制御の進歩によって、分子量分布の狭い合成高分子が得られるようになったが、このリビング重合をもってしても、分子量に分布のないポリマーすなわち「均一ポリマー」を得ることはできない。本論文は、立体特異性リビング重合によって得られたポリメタクリル酸メチル (PMMA) を超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) を用いて重合度分別することにより、立体規則性均一ポリマーの単離に成功し、その物性を調べた結果について述べたものである。

まず、これまでの「均一ポリマー」に関する研究について述べ、均一ポリマーの高分子科学における重要性を指摘している。ついで、*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr あるいは *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li/R<sub>3</sub>Al 錯体によるメタクリル酸メチルの立体特異性リビング重合を用い、停止反応の立体特異性を制御することにより、分子量、化学構造の制御だけでなく、末端まで立体構造が高度に制御された PMMA の合成を可能にした。ついで、得られた PMMA の SFC による重合度分別を検討し、最大で100量体までの立体規則性均一 PMMA を単離した。本法は多くの合成高分子に適用できる汎用性の高い、均一ポリマーの調製法として有用である。

単離された一連の重合度の立体規則性均一 PMMA のガラス転移温度、平衡融解温度、極限粘度を測定し、これらの物性の重合度依存性を明確にした。これらの結果をもとに、重合度無限大の物性値の正確な推定、分布のある試料を用いた場合に生じる誤った推論の指摘など、重要な結論を得ている。一方、均一ポリマーを標準試料に用いて GPC 測定の精度を検証するとともに、GPC の装置広がり係数を直接的に求め、これが立体規則性および重合度に依存しないことを実験的にはじめて明らかにした。

最後に、立体規則性均一 PMMA を用いて“ステレオコンプレックス形成”現象の解明に取り組んでいる。“ステレオコンプレックス”とは、イソタクチックおよびシンジオタクチック PMMA が特定の溶液中で形成する立体相補性の会合体で、その組成比および形成に必要な重合度はこれまで明確にされていなかった。これは、分子量に分布のある試料を用いてきたことが一因である。本研究では、会合体が生成する溶媒であるテトラヒドロフランを溶離液に用いた GPC で、イソタクチックおよびシンジオタクチック均一 PMMA の混合物中に会合体が含まれることを見出し、会合体のフラクションを分取して <sup>1</sup>HNMR で分析することにより会合体の組成比を明らかにするとともに、会合体の GPC 溶出ピークの強度の重合度依存性を調べることにより会合体形成に必要な重合度を明確にした。

このように本研究は、均一ポリマーを得るための汎用性の高い方法を開拓するとともに、均一でないポリマーでは明確にできなかった高分子科学のいくつかの不明な点を均一ポリマーを用いて明らかにしており、高分子科学の発展に貢献するところ大である。よって、本論文は、博士（理学）の学位論文に値するものと認めた。