

Title	Reaction Control in Radical Polymerization
Author(s)	妹尾, 真紀子
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43045
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	妹 尾 真 紀 子		
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	第 1 4 9 0 4 号		
学 位 授 与 年 月 日	平 成 1 1 年 7 月 2 6 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	Reaction Control in Radical Polymerization (ラジカル重合における反応規制)		
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 城 田 靖 彦 (副査) 教 授 甲 斐 泰 教 授 大 島 巧 教 授 野 島 正 朋 教 授 小 松 満 男 教 授 足 立 吟 也 教 授 平 尾 俊 一 教 授 新 原 皓 一 教 授 田 川 精 一 教 授 宮 田 幹 二		

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、電子スピン共鳴法 (ESR) を用いてラジカル重合の素反応解析法を確立するとともに、ラジカル重合における反応規制の観点から行った添加物効果に関する研究結果をまとめたものであり、序論、本論三章、および総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的および意義について述べている。

第一章では、ESR を用いたラジカル重合の素反応解析法について述べている。通常、ラジカル重合における素反応解析に ESR を適用することは、反応中間体の濃度が低いために困難であるが、イタコン酸ジアルキルのラジカル重合系において、実際の重合条件下で反応中間体である成長ラジカル種が観測できることを見出し、詳細な素反応解析より、モノマーの置換基や重合溶媒が素反応過程に及ぼす影響を明らかにしている。また、通常、ESR 観測が困難であるアクリルアミド誘導体にキラルなオキサゾリジン環を置換基として導入することにより、成長ラジカル種の ESR 観測が可能になることを見い出している。

第二章では、ラジカル重合の反応規制を目的として、添加物効果について検討を行っている。成長ラジカル種の長寿命化を期待して、添加物である低分子ゲル化剤が形成する三次元構造を重合反応場として用い、ゲル中では成長ラジカル種の拡散が抑制される結果、成長ラジカル種が長寿命化することを ESR スペクトルから確認している。また、この長寿命化した成長ラジカル種による後重合反応は、ゲルの三次元ネットワークの影響を大きく受けることを明らかにしている。

さらに、メタクリル酸メチルのラジカル重合系におけるフラーレン及びルイス酸の添加効果を明らかにしている。また、これまでほとんど報告例のないラジカル環化重合系へのルイス酸の添加効果について検討し、ルイス酸の添加によって環化反応性が顕著に変化することを明らかにしている。

第三章では、光学活性物質存在下でのラジカル環化重合を検討している。環化反応によってポリマー主鎖に不斉炭素が生じるモノマーを取り上げて、L-メントールおよびβ-シクロデキストリンの添加効果について調べ、いずれの系においても旋光性を示すポリマーが得られることを見いだしている。また、種々のビニルモノマーとの共重合によつ

ても、光学活性ポリマーが生成することを見い出している。

総括では、ラジカル重合における素反応解析の重要性について言及し、ESR による素反応解析結果と、重合系への添加物による反応規制に関して得られた知見についてまとめている。

論文審査の結果の要旨

ラジカル重合は、再現性がよく、非極性モノマーのみならず、極性モノマーにも応用できるなど、工業的にも有用な高分子合成法である。しかし、その反面、反応中間体であるフリーラジカル種の性質上、反応の規制という点で問題がある。成長ラジカル種の反応性を制御し、反応を望みの方向に近づけていくことは、重要な研究課題である。従来のラジカル重合に関する研究は、速度論結果や生成ポリマーの構造などからモノマーの反応性を推測するといったものが多い。しかしながら、これらの結果だけでは、多段階反応である重合反応を理解する上で十分な知見が得られない。特に反応規制を論じる上では素反応過程の解析が不可欠である。本論文は、電子スピン共鳴法 (ESR) を用いてラジカル重合の素反応過程を解析するとともに、ラジカル重合における反応規制を目的として、種々のラジカル重合系への添加物効果について検討した結果をまとめたものであり、その主な成果を要約すると、次のとおりである。

- (1) ESR 法は、成長ラジカル種に関する直接的な情報を与える。従って、この方法をラジカル重合反応の素反応解析に用いることは非常に有用であるが、通常のラジカル重合系では成長ラジカルの濃度が低いため、これまで成功していない。本研究では、イタコン酸ジアルキルのラジカル重合系及びキラルなオキサゾリジン環を置換基として導入したアクリルアミド誘導体のラジカル重合系において、実際の重合条件下で反応中間体である成長ラジカル種が ESR で観測できることを見い出し、観測された ESR スペクトルを用いて、素反応速度定数を決定し、重合挙動を明らかにしている。また、イタコン酸ジアルキルの重合系において、素反応速度定数に及ぼす置換基効果や溶媒効果を明らかにしている。
- (2) ラジカル重合における反応規制が困難である理由は、中間体がフリーラジカル種であることに起因する。本研究では、重合系に低分子ゲル化剤を添加することによって、成長ラジカル種が長寿命化することを見い出し、低分子ゲル化剤によって形成されるネットワーク構造が、停止反応を抑制するだけでなく、ゲル中で進行する後重合に大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。その他、メタクリル酸メチルのラジカル重合系におけるフラーレン及びルイス酸の添加効果を明らかにしている。また、これまでほとんど報告例のないラジカル環化重合系へのルイス酸の添加効果について検討し、ルイス酸の添加によって環化重合反応性が顕著に変化することを明らかにしている。
- (3) 通常のビニルポリマーでは、疑不斉の問題が解消されないため、光学活性ポリマーを得ることは困難であるが、本研究ではポリマー主鎖に不斉炭素が生じるラジカル環化重合系に着目し、光学活性物質の添加効果について明らかにしている。分子内環化反応により進行するモノマーの重合を、モノマーと相互作用する光学活性物質存在下で行い、光学活性ポリマーが生成することを見い出している。

以上のように、本論文は、ラジカル重合における素反応解析法を確立し、素反応解析からモノマーの反応性を明確にするとともに、重合反応に及ぼす種々の添加物の効果を明らかにしている。すなわち、素反応解析により重合挙動を明確にしたモノマーを用いることによって、添加物の作用機構ならびに重合反応に及ぼす効果を正しく評価し、成長ラジカル種の反応規制に関して重要な指針を提供している。本研究で得られたラジカル重合反応の精密制御に関する知見は、高分子化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。