The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Living Anionic Polymerization and Copolymerization of Acrylate Monomers
Author(s)	田渕, 雅人
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43553
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

【1】

氏　　名	田　渕　雅　人（たぶち　まさと）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　16402　号
学位授与年月日	平成13年4月18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	Living Anionic Polymerization and Copolymerization of Acrylate Monomers （アクリレートモノマーのリビングアニオン重合ならびに共重合）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　北山　辰樹 （副査） 教　授　谷　一英　　教　授　戸部　義人

論　文　内　容　の　要　旨

アクリル酸エステルのアニオン重合は相当するメタクリル酸エステルの重合に比べてその制御が困難で、特に第一級エステルのリビング重合、立体特異性重合の例は限られている。本論文は、有機リチウムとかさ高いアルキルアルミニウムビスフェノキシドの組み合わせからなる開始剤による種々のアクリル酸エステルのリビング重合ならびにメタクリル酸エステルとのリビング共重合について述べたものである。ポリアクリル酸エステルは相当するポリメタクリル酸エステルに比べて柔軟性が高く、メタクリル酸エステルとのブロック共重合体は熱可塑性エラストマーの用途が期待される工業的にも興味深い材料となりうる。

第一章では、有機リチウムとビス（2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ）メチルアルミニウム［MeAl (ODBP)$_2$］用いてアクリル酸エステルの重合をトルエン中低温で行ったところ、かさ高いエステル基を有するアクリル酸*t*-ブチル（*t*-BuA）の重合がリビングに進行し、分子量分布の狭いポリマーを与えることを述べた。第二章では、*t*-BuA とメタクリル酸エチルとの共重合に同開始剤を適用し、モノマー選択的なリビング共重合系を開発した。まず、トルエン中−60℃でモノマー混合物を開始剤溶液に添加したところ、*t*-BuA が優先的に重合することを見出した。また、−30℃では分子量分布の狭いブロック共重合体が一段階の重合操作で得られることを明らかにした。さらに温度を上げるとモノマー選択性は失われるが重合はリビングに進行し、ランダム性が高く分子量分布の狭い共重合体が得られることを見出した。

第三章では、より反応制御の困難なアクリル酸エチル、ブチル（*n*-BuA）などのアクリル酸第一級エステルのリビング重合について述べた。MeAl (ODBP)$_2$のメチル基をエチル基に変えると重合はリビングに進行し、シンジオタクチックなポリマーが得られること、さらに、この開始剤を用いることによってアクリル酸一級エステルとメタクリル酸メチル（MMA）のリビング共重合も実現できることを明らかにした。第四章では、これらの知見をもとに、両末端ブロックがポリ（MMA)、中央ブロックがポリ（*n*-BuA）からなるトリブロック共重合体を合成し、その物性について検討した。トリブロック共重合体はミクロ相分離構造を有し、また良好なゴム弾性を示すことから、熱可塑性エラストマーに応用できることを示した。

論文審査の結果の要旨

アニオン重合法は、高分子構造の制御に適したリビング重合が可能な重合反応としてこれまで数多くの研究例があり、極性ビニルモノマーについてもメタクリル酸エステルについてはリビング重合が達成されている。一方、アクリル酸エステルのアニオン重合は相当するメタクリル酸エステルに比べてその制御が困難で、特に第一級エステルのリビング重合あるいは立体特異性重合の例は限られている。本論文は、典型的なアニオン重合開始剤である有機リチウムとかさ高いアルキルアルミニウムビスフェノキシドを組み合わせて用いる新しい開始剤系による種々のアクリル酸エステルのリビング重合の開発、さらにはメタクリル酸エステルとのリビング共重合について述べたものである。

第一章では、有機リチウムとビス（2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ）メチルアルミニウムを用いるトルエン中低温でのアクリル酸エステルの重合を検討し、かさ高いエステル基を有するアクリル酸*t*-ブチル（*t*-BuA）の重合がリビングに進行し、分子量分布の狭いポリマーを与えることを明らかにしている。ついで第二章では、*t*-BuA とメタクリル酸エチル（EMA）との共重合がモノマー選択的なリビング共重合系であることを見出している。この共重合では*t*-BuA が優先的に重合し、生成するリビングポリマーに EMA が続いて反応することで、分子量分布の狭いブロック共重合体が得られる。より高温での重合では、モノマー選択性は失われるが、重合はリビングに進行し、ランダム性が高く分子量分布の狭い共重合体が得られる。モノマー混合物を加えるという一段階の重合操作でブロック共重合体が得られ、反応温度を選ぶことで共重合体のモノマー連鎖を大きく変えることができる点は、共重合反応の制御として極めて進んだ重合技術といえる。

第三章では、より反応制御の困難なアクリル酸エチル、ブチル（*n*-BuA）などのアクリル酸第一級エステルのリビング重合に取り組み、アルキルアルミニウムビスフェノキシドの構造を最適化することによってリビング重合を達成するとともに、アクリル酸一級エステルとメタクリル酸メチル（MMA）のリビング共重合も実現できることを明らかにしている。第四章では、これらの知見をもとに、両末端ブロックがポリ（MMA）、中央ブロックがポリ（*n*-BuA）からなるトリブロック共重合体を合成し、その物性測定から、この材料が良好なゴム弾性し、熱可塑性エラストマーに応用できることを示した。

近年、高分子材料の機能・特性の向上を目指した精密重合の重要性が増している。本研究は、実用上も重要なアクリレート系モノマーの重合反応ならびに共重合反応の高度な制御を達成するという高分子合成化学における基礎的研究成果として重要であるばかりでなく、その成果の熱可塑性エラストマー合成への展開にも成功しており、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。