

Title	Preparation of the Polymethacrylates with Controlled Structures through the Detailed Analysis of Polymerization Products
Author(s)	右手, 浩一
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.11501/3085239
DOI	10.11501/3085239
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	う	て	こう	いち
	右	手	浩	一
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	9	4	6
	号	5		
学位授与の日付	平成	3	年	1
	月	18	日	
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	Preparation of the Polymethacrylates with Controlled Structures through the Detailed Analysis of Polymerization Products (メタクリル酸エステル重合体の精密構造解析と構造規制)			
論文審査委員	(主査)	教授 畑田 耕一		
	(副査)	教授 笛野 高之		
		教授	蒲池 幹治	教授 村橋 俊一
	助教授	北山 辰樹		

論文内容の要旨

高分子の物性は、モノマー単位の化学構造だけでなく、立体規則性、分子量とその分布をはじめ、末端基や異種構造などのわずかな差異にも大きく影響されることが多い。本研究は、アニオン重合で得られたメタクリル酸エステルのポリマーならびにオリゴマーの構造を詳細に解析し、その生成機構を調べることによって、高度に構造の規制されたポリマーの合成を目指したものである。以下に本論文の概要を述べる。

まず、全重水素化メタクリル酸メチルの重合を部分重水素化開始剤 ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CD}_2\text{Li}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CD}_2\text{MgCl}$) を含む種々のアニオン開始剤を用いて行い、生成物の末端構造を超伝導NMRで解析した(第1章)。その結果、開始剤または成長アニオンとカルボニル基との反応が重合反応全体に大きな影響を与えることが明らかになった。この副反応の抑制と開始種の単一化を目指すことによって、立体規則性の制御とリビング重合性を同時に達成する重合系を初めて見出すことができた。

第2章では、上記のリビング重合について詳細に検討した結果を述べた。メタクリル酸メチル(MMA)の重合を $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ を開始剤に用いてトルエン中低温で行うと、高度にイソタクチックで分子量分布の狭いポリマーが得られる。この重合の開始反応は迅速かつ定量的に起こり、生成したポリマーアニオンはリビングであった。 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ の溶液には、調製時に副生した MgBr_2 が多量に含まれており、これが開始種の単一化に役立っていることが開始剤溶液のNMRによる研究などから明らかになった。この重合系を利用して、立体規則性の高いブロック共重合体ならびに立体規則性マクロマーを合成することも可能であった。

次に、MMAオリゴマーのイソタクチック体とシンジオタクチック体をそれぞれ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ および

$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li-R}_3\text{Al}$ 錯体によるリビング重合で合成し、液体クロマトグラフィーを用いて純粋な2~8量体を単離した後、その溶液中ならびに結晶中での立体構造をNMRおよびX線解析により詳しく検討した(第3章)。これらのオリゴマーは、種々の物性測定のための標準物質として有用だけでなく、立体規則性PMMAのモデル化合物としても興味深い。

第4章では、ポリマーの新しい構造解析法として「On-Line GPC/NMR」を開発し、メタクリル酸エステルのアニオン重合反応の研究に応用した結果について述べた。この方法により、従来調べることが困難であった、立体規則性や共重合組成の分子量依存性を、ごく微量の試料で容易に測定することができた。また、末端基定量の可能なポリマーに対しては、その分子量分布を絶対検量線法で直接決定できることがわかった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アニオン重合で得られるメタクリル酸エステル重合体の構造を詳細に解析し、重合反応の機構を明らかにすることにより、化学構造、分子量とその分布ならびに立体構造が精密に規制されたポリマーの合成に成功した結果について述べたものである。

メタクリル酸エステルは炭素-炭素ならびに炭素-酸素の2重結合を有するため、そのアニオン重合では反応が複雑になりポリマーの構造規制が困難であった。本研究では、先ず、全重水素化モノマーあるいは部分重水素化開始剤を用いて重合させたポリマーの構造を ^1H NMR ならびに質量分析により詳しく調べることで、重合中に起こる副反応を明らかにした。また、その結果に基づいて、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ を開始剤としてメタクリル酸メチルを重合させると、副反応の全く起こらないリビング重合が進行することを見出した。この $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ による重合反応は、高度にイソタクチックで分子量分布の狭いポリマーを与えることが分かり、立体規則性リビング重合という高分子合成の新分野を開くとともに、立体規則性ブロック共重合体あるいは立体規則性マクロマーなどの新規なポリマーの合成を可能にした。

次いで、立体規則性リビング重合によって立体規則性オリゴマーを合成し、液体クロマトグラフィーを用いて2~8量体を純粋に単離してその構造ならびに物性を調べることで、低分子から高分子への物性の移行と重合度との関連を明らかにした。

さらに、上記の研究に主として用いた分析手法の中のGPCとNMRとを結合したOn-Line GPC/NMRという新しい高分子分析法を開発し、これを立体規則性リビング重合で得られたポリマーに応用することにより、GPCによる分子量の絶対測定および立体規則性・共重合組成の分子量依存性の微量試料による迅速定量を可能にした。

これらの研究は、重合反応機構の精密な解析によりその制御を可能にし、立体規則性リビング重合という新分野を開くとともに、その成果を新規なポリマー合成のみならず新しい高分子分析法の開発にまで結びつけたもので、高分子科学の発展に寄与するところ大である。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。