



Title	New Advances in Thermosensitive Polymers and Controlled Cationic Polymerization System Using Ionic Liquids
Author(s)	吉満, 隼人
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52270
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

論文内容の要旨

	氏 名 (吉 満 隼 人)
論文題名	New Advances in Thermosensitive Polymers and Controlled Cationic Polymerization System Using Ionic Liquids (イオン液体を用いた温度応答性ポリマーおよび制御カチオン重合の新しい展開)
論文内容の要旨	イオン液体には静電相互作用、水素結合、π相互作用など様々な相互作用が働いており、その物理的・化学的性質に大きな影響を与えている。また、カチオンの置換基の設計やアニオンとの組み合わせによる調節が容易であるため、新たな機能を付与・開発するための構造設計の可能性には限りがない。 このような特異的な相互作用は新しい刺激応答性ポリマーの設計のために非常に有用であると考えられる。さらに、イオン液体中での反応においても、カチオンやアニオンが基質に作用することで従来とは異なる機構で反応が進行すると期待される。そこで本論文では、まず、イオン液体型構造としてイミダゾリウム塩構造を側鎖に有するポリマーの精密合成およびその特異的な溶解性を検討した。さらに、イオン液体をビニルエーテルのカチオン重合の溶媒として利用し、制御重合が進行することを初めて見出した。 側鎖にイミダゾリウム塩構造を有するポリマーの精密合成および温度応答挙動 側鎖にイミダゾリウム塩構造を有するポリマーをリビングカチオン重合を用いて合成し、その溶液中での挙動を検討した。合成は、前駆体モノマーの重合、アルキルイミダゾールとの反応、対アニオン交換の3段階に分けて行い、構造の制御されたイミダゾリウム塩含有ポリマーが生成した。得られたポリマーの種々の溶媒に対する溶解性を検討したところ、対アニオンとしてBF_4^-を有するポリマーの場合、水中で室温付近では溶解しているが温度を下げることで溶けなくなる、UCST (Upper Critical Solution Temperature) 型相分離を示すことがわかった (Figure 2)。水中でUCST型相分離を示すビニルエーテル型ポリマーは本系が初めての例である。末端基や分子量を系統的に変化させ相分離挙動を検討したところ、イミダゾリウム塩含有ポリマーのUCST型相分離は主に分子間の静電相互作用が原因で起きていることがわかった。また、対アニオンとしてSbF_6^-を有するポリマーは、アセトンやTHF中で低温では溶解しているが温度を上げると溶けなくなる、LCST (Lower Critical Solution Temperature) 型相分離を示した。このように、イミダゾリウム塩をポリマーの側鎖として導入することで、対アニオンを変化させるだけで様々な溶媒中で温度応答性を示すポリマーの合成に成功した。 次に、水中でUCST型相分離を示すイミダゾリウム塩型ポリマーと、水中でLCST型相分離を示す側鎖にオキシエチレン鎖を有するポリマーとのブロックコポリマーを合成し、水中での自己組織化挙動を光散乱測定および蛍光測定により検討した。その結果、得られたブロックコポリ Figure 1. Objective and outline of this thesis. Design of Polymers with UCST in Water Figure 2. UCST behavior of polymers with pendant imidazolium salts. Figure 3. Self-assembly of block copolymers with a UCST- and an LCST-type segments.

マーは低温ではUCST型セグメントをコアとするミセル、高温ではLCST型セグメントを不溶部とするベシクルを形成するという特異な自己組織化挙動を示すことがわかった (Figure 3)。このようなブロックコポリマーは、温度により異なる化合物を内包することが可能なキャリアとしての応用が期待できる。また、ブロックコポリマーの高濃度水溶液は、温度にตอบสนองしてゲル-ゾル-ゲル転移する非常に珍しい挙動を示した。

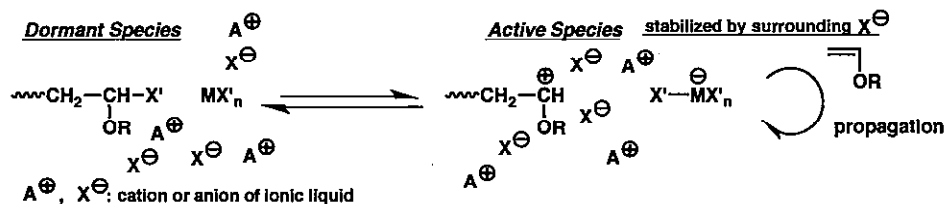
イオン液体中でのビニルエーテル類のカチオン重合

次にイオン液体を重合溶媒として用いてビニルエーテル類のカチオン重合を検討した。カチオン重合の生長末端は炭素カチオン種と対アニオン種からなるため、イオン液体の極性の高さや豊富に存在する対アニオンが

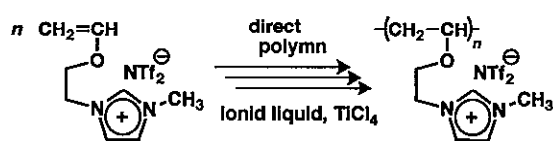
重合挙動に大きな影響を与えると推定した。検討の結果、特に重合制御にはイオン液体の対アニオン、ルイス酸触媒、添加物の選択が非常に重要であり、対アニオンとして $N(CF_3SO_2)_2^-(NTf_2^-)$ を有するイオン液体中、 $TiCl_4$ を触媒とし、添加塩基として酢酸エチルを加え、プロトントラップ剤を用いた系ではイソブチルビニルエーテルの制御カチオン重合が進行した。さらに、イオン液体は極性が高いため、末端がイオンに解離したアクティブ種と共有結合で結合したドーマント種からなるドーマント-アクティブ平衡がアクティブ種側に傾くことで、ジクロロメタン中などの低極性溶媒中での重合に比べて大幅に加速された。また、添加塩基を使用しない場合にも比較的分子量分布の狭いポリマーが得られ、その 1H NMR解析によりジクロロメタン中での生成物に比べ副反応が少ないこともわかった。これは、生長末端カチオンの周りに大量に存在するイオン液体の対アニオンが、生長末端カチオンと相互作用し、安定化することで副反応が抑制されたと考えられる。

さらに、イミダゾリウム塩含有ポリマーのようなイオン性ポリマーは一般的な有機溶媒には溶けにくいいため、直接重合による合成は困難であったが、イオン液体を溶媒として用いることで直接重合が可能となった。ジクロロメタン中で重合すると得られたポリマーの重合度はモノマーの消費率によらず一定であったが、イオン液体中では重合の進行に伴い重合度が増加した。また、得られたポリマーは、対アニオンを変換することで、疎水性、親水性、温度応答性など、様々な溶解性を示すことがわかった。

本研究では、イオン液体の相互作用を利用し、温度応答性ポリマーの設計および制御カチオン重合の検討を行った。今後、以上のような知見を基に、低分子、ポリマー、超分子などの刺激応答性材料の設計や、イオン液体中での有機反応および重合におけるさらなる展開が期待される。



Scheme 1. Controlled cationic polymerization of vinyl ethers in ionic liquids.



Cationic Polymerization of Ionic Monomers in Ionic Liquids

Scheme 2. Cationic polymerization of vinyl ethers with pendant imidazolium salts in ionic liquids.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (吉 満 隼 人)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	青 島 貞 人
	副 査	教 授	原 田 明
	副 査	教 授	山 口 浩 靖
	副 査	准教授	金 岡 鐘 局

論文審査の結果の要旨

イオン液体には静電相互作用、水素結合、 π 相互作用など様々な相互作用が働いており、その物理的・化学的性質に大きな影響を与えている。このような特異的な相互作用は新しい刺激応答性ポリマーの設計のために非常に有用であると考えられる。さらに、イオン液体中での反応においても、カチオンやアニオンが基質に作用することで従来とは異なる機構で反応が進行すると期待される。そこで本論文では、まず、イオン液体型構造としてイミダゾリウム塩構造を側鎖に有するポリマーの精密合成およびその特異的な溶解性を検討した。さらに、イオン液体をビニルエーテルのカチオン重合の溶媒として利用し、制御重合が進行することを初めて見出した。

本論文の第一部では、側鎖にイミダゾリウム塩構造を有するポリマーをリビングカチオン重合により合成し、その溶液中での挙動を検討した。得られたポリマーの種々の溶媒に対する溶解性を検討したところ、対アニオンとして BF_4^- を有するポリマーの場合、水中で室温付近では溶解しているが温度を下げることで溶けなくなる (UCST 型) 相分離を示すことがわかった。水中で UCST 型相分離を示すビニルエーテル型ポリマーは本系が初めての例である。次に、このイミダゾリウム塩型ポリマーと、昇温により水中で相分離 (LCST 型相分離) を示すポリマーとのブロックコポリマーを合成し、水中での自己組織化挙動を光散乱測定および蛍光測定により検討した。その結果、得られたブロックコポリマーは低温では UCST 型セグメントをコアとするミセル、高温では LCST 型セグメントを不溶部とするベシクルを形成するという特異な自己組織化挙動を示すことがわかった。

第二部では、イオン液体を重合溶媒として用いてビニルエーテル類のカチオン重合を検討した。カチオン重合の生長末端は炭素カチオン種と対アニオン種からなるため、イオン液体の極性の高さや豊富に存在する対アニオンが重合挙動に大きな影響を与えると推定した。検討の結果、特に重合制御にはイオン液体の対アニオン、ルイス酸触媒、添加物の選択が非常に重要であり、対アニオンとして NTf_2^- を有するイオン液体中、 TiCl_4 を触媒とし、添加塩基として酢酸エチルを加え、プロトントラップ剤を用いた系ではイソブチルビニルエーテルの制御カチオン重合が進行した。一方、イミダゾリウム塩含有ポリマーのようなイオン性ポリマーは一般的な有機溶媒には溶けにくいため、直接重合による合成は困難であったが、イオン液体を溶媒として用いることで直接重合が可能となった。得られたポリマーは、対アニオンを変換することで、疎水性、親水性、温度応答性など、様々な溶解性を示すことがわかった。

本研究では、イオン液体の相互作用を利用し、温度応答性ポリマーの設計および制御カチオン重合の検討を行った。今後、これらの知見を基に、低分子、ポリマー、超分子などの刺激応答性材料の設計や、イオン液体中での有機反応および重合におけるさらなる展開が期待される。以上のことより、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値があるものと認める。

