

Title	Design of Monomer-Selective Cationic Copolymerization : Precision Domino Synthesis of Star-Shaped Polymers and Block Copolymers
Author(s)	山田, 麻友香
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52274
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、 〈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

論文内容の要旨

氏名 (山田 麻友香)

論文題名

Design of Monomer-Selective Cationic Copolymerization:

Precision Domino Synthesis of Star-Shaped Polymers and Block Copolymers

(モノマー選択的カチオン共重合の設計 -星型ポリマーおよびブロック共重合体の精密ドミノ合成-)

論文内容の要旨

星型ポリマーは、複数の直鎖状ポリマーが中心の架橋部位（マイクロゲル）で結合した分岐型構造をもつ高分子であり、直鎖状ポリマーとは異なる特異的な性質を有することから、次世代材料として期待されている。その合成は一般に多段階で行われ、例えば、まず直鎖状ポリマーをリビング重合により合成し、そこに架橋剤を添加して架橋反応を進行させることで星型ポリマーが生成する。さらに、複雑な構造の星型ポリマー合成には各段階での反応条件の精密な設計が必要であるため、その研究例は多くない。そこで本研究では、モノマー選択的に重合が進行する「ドミノ反応」を新たに設計することにより、最初からモノマーと架橋剤が同一反応系内に存在しながらも星型ポリマーがワンショットで合成できる系を検討した。ドミノ反応設計の背景には、近年のリビングカチオン重合系の目覚ましい発展により、類似条件下で反応性の大きく異なるモノマーのリビング重合が可能となったことと、多様な新規開始剤系が開発されたことが挙げられる。

1. モノマーの反応性の違いを利用した星型ポリマーのモノマー選択的ドミノ合成：化学的手法

モノマーと架橋剤の反応性差を利用した化学的手法による星型ポリマー合成を検討した。まず、様々な反応性の単官能性モノマーの共重合を予備実験として行い、ドミノ反応のために適切なモノマーの組合せを見出した。その結果、イソブチルビニルエーテル (IBVE) と *p*-tert-ブトキシスチレン (tBOS) の組合せにおいて、EtAlCl₂/SnCl₄開始剤系を用いるとモノマー選択的に重合が進行し、IBVEがほぼ完全に消費された後にtBOSが反応することで分子量分布の狭いブロック共重合体がワンショットで得られた。この知見に基づき、tBOSと同様の骨格を持つジビニル化合物 (BVP) と IBVEの共重合を行うことで、ドミノ反応による星型ポリマーを選択的に合成した。すなわち、30秒でIBVEがほぼ消費されて分子量分布の狭い直鎖状のIBVEリビングポリマーが得られた後、連続してBVPが反応し架橋反応が進行することで、構造の制御された星型ポリマーがほぼ定量的に得られた。

さらにこのドミノ反応を用いて機能性星型ポリマーのワンショット合成を試みた。種々の極性ビニルエーテル (VE) モノマーとBVPの共重合を弱いルイス塩基存在下、TiCl₄/SnCl₄開始剤系を用いて行ったところ、それぞれの直鎖状VEポリマーが生成した後に連続してBVPが反応することで、温度やpHに応答する種々の刺激応答性星型ポリマーが生成した。一方、2-アセトキシエチルVEのような低反応性VEを用いた場合はモノマー選択的に重合が進行せず、VEとBVPが同時に消費されてゲル化が起り、星型ポリマーは得られなかった。

また、モノマーとジビニル化合物の反応性を逆転させ、マイクロゲルコアがまず生成しその後で枝が伸長するコアファースト法での星型ポリマーのドミノ合成も検討した。VE型ジビニル化合物 (DVE)と *p*-メトキシスチレン (pMOS)を用い、低い開始種濃度など反応条件を適切に設計することで、モノマー選択的に重合が進行し、比較的構造の制御された星型ポリマーの合成が成功された。

このようなドミノ反応において重合条件（開始剤系、溶媒、温度）がモノマー選択性に与える影響を検討するために、IBVEとpMOSの共重合をモデル反応として行った。その結果、金属四塩化物をルイス酸触媒として用い、トルエ

ンのような低極性溶媒中0℃で重合を行うことで高選択的な反応が進行することがわかった。以上の様な詳細な重合系の検討により、(1) 両モノマーのリビング（制御）重合が同一条件で進行すること、(2) モノマー選択的反応が進行すること、(3) 高効率に第二モノマーへの交差生長反応が進行することの3つの条件をすべて満たして初めて高効率なドミノ反応が可能になることが明確になった。

2. フッ素溶媒を用いた二相系によるブロック共重合体および星型ポリマーのドミノ合成：物理的手法

反応性差を利用した化学的手法によるワンショット合成では使用可能なモノマーの組合せが限られる。そこで、有機溶媒と親和性の低いフッ素溶媒に着目し、二相系を構築して反応場を制限する物理的手法を検討した。まず、ヘキサン中にIBVEを、ハイドロクロロフルオロカーボンのような比較的フッ素性の低いフッ素溶媒にVEモノマーを溶解させた。この二つの溶液は静置した状態では混和しないが、激しく攪拌すると混和し、その後攪拌を停止しても二相には戻らないという特徴がある（擬二相系）。この二相系の上相（ヘキサン相）に緩やかに $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 溶液を添加して反応を開始したところ、上相中のIBVEが選択的に消費されて重合が進行した。続けて系を攪拌し混合することで、下相に溶解させた第二モノマーの重合が進行し、構造の制御されたブロック共重合体が得られた。このような二相系を用いることで、反応性の近い（または逆転した）モノマー間の選択的反応も達成された。さらに下相にDVEを溶解させておくことで、物理的手法による星型ポリマーのドミノ合成も可能となった。

以上のように本論文では、化学的および物理的手法によるモノマー選択的重合を新たに見出し、星型ポリマーおよびブロック共重合体のモノマー選択的ドミノ合成法の開発を行った。本研究は、多成分から構成され複雑な構造を有する高分子材料を簡便に合成するための基盤となるとともに、カチオン共重合系における反応機構の解明にも大きく貢献することが期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (山 田 麻 友 香)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 青 島 貞 人
	副 査	教 授 山 口 浩 靖
	副 査	准教授 金 岡 鐘 局
	副 査	准教授 橋 爪 章 仁
論文審査の結果の要旨		
<p>星型ポリマーは、複数の直鎖状ポリマーが中心の架橋部位で結合した分岐型構造をもつ高分子であり、直鎖状ポリマーとは異なる特異的な性質を有することから、次世代材料として期待されている。しかしその合成は一般に多段階で行われ、さらに各段階での反応条件の精密な設計が必要であるため、その研究例は多くない。そこで本研究では、モノマー選択的に重合が進行する「ドミノ反応」を新たに設計することにより、最初からモノマーと架橋剤が同一反応系内に存在しながらも星型ポリマーがワンショットで合成できる系を検討した。</p> <p>本論文の第一部では、モノマーと架橋剤の反応性差を利用した化学的手法による星型ポリマー合成を検討した。まず、様々な反応性の単官能性モノマーの共重合を予備実験として行い、その知見に基づき星型ポリマーをドミノ反応により選択的に合成した。すなわち、最初に単官能性モノマーがほぼ消費されて分子量分布の狭い直鎖状のリビングポリマーが得られた後、連続して二官能性モノマーが反応し架橋反応を進行することで、構造の制御された星型ポリマーがほぼ定量的に得られた。また、このドミノ反応を用いて、種々の刺激応答性星型ポリマーのワンショット合成を試みた。さらに、モノマーとジビニル化合物の反応性を逆転させ、マイクロゲルコアがまず生成しその後で枝が伸長するコアファースト法での星型ポリマーのドミノ合成や三元ドミノ合成も検討した。一方、このような選択的な反応において重合条件（開始剤系、溶媒、温度）がモノマー選択性に与える影響を系統的に検討し、(1) 両モノマーのリビング（制御）重合が同一条件で進行すること、(2) モノマー選択的反応が進行すること、(3) 高効率に第二モノマーへの交差生長反応が進行することの 3 つの条件をすべて満たして初めて高効率なドミノ反応が可能になることを明らかにした。</p> <p>本論文の第二部では、有機溶媒と親和性の低い含フッ素溶媒に着目し、二相系を構築して反応場を制限する物理的手法を検討した。まず上相中のモノマーが選択的に消費されて重合が進行した。続いて系を攪拌し混合することで、下相に溶解させた第二モノマーの重合が進行し、構造の制御されたブロック共重合体や星型ポリマーが得られることを見出した。</p> <p>以上のように本論文では、化学的および物理的手法によるモノマー選択的重合を新たに見出し、星型ポリマーおよびブロック共重合体のモノマー選択的ドミノ合成法の開発を行った。本研究は、多成分から構成され複雑な構造を有する高分子材料を簡便に合成するための基盤となるとともに、カチオン共重合系における反応機構の解明にも大きく貢献することが期待される。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。</p>		

