



Title	Synthesis of Well-Defined Fluorine-Containing Polymers by Living Cationic Polymerization
Author(s)	下元, 浩晃
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59466
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

氏 名	しももと ひろ 浩 晃
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学 位 記 番 号	第 2 4 8 3 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 23 年 6 月 14 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	Synthesis of Well-Defined Fluorine-Containing Polymers by Living Cationic Polymerization (構造の制御されたフッ素含有ポリマーのリビングカチオン重合による合成)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 青 島 貞 人 (副査) 教 授 原 田 明 教 授 鬼 塚 清 孝 准教授 金 岡 鐘 局

論 文 内 容 の 要 旨

フッ素含有ポリマーは、低屈折率、低表面張力、低摩擦力、撥水性かつ撥油性、化学的・熱的安定性などの特異な性質を有しており、工業的及び学術的観点から多くの研究がなされてきた。最近では、リビング重合法の発展に伴い、構造の制御されたフッ素含有ポリマーも合成されるようになってきた。しかし、フッ素含量の高いポリマーは汎用溶媒への溶解性が悪いため、重合条件が限られていることが多く、また、得られたポリマーの分子量・分子量分布などのキャラクタリゼーションに関する詳細な検討例も非常に少ない。

これらの背景をふまえ、本論文では添加塩基存在下でのリビングカチオン重合法を用いて、構造の制御されたフッ素含有ポリマーの合成を目的としている。はじめに、重合溶媒の検討をおこなったところ、ハイドロフルオロクロカーボン類、ハイドロフルオロエーテル類、及びトリフルオロトルエンなどの含フッ素芳香族化合物をはじめとする数種のフッ素系溶媒が、含フッ素ビニルエーテルの制御重合に有効な溶媒であることを新たに見出した。これらのフッ素系溶媒中、種々のジブロック及びトリブロック共重合体の合成をおこなったところ、溶液液にフッ素系溶媒を用いた SEC 測定の結果から、分子量分布の非常に狭い構造の制御されたポリマーが得られることが明らかとなった。さらに、これまでに報告例の非常に少ない星型ポリマーやグラフトポリマーなどのフッ素含有分岐ポリマーの合成にも成功した。これらの分岐ポリマーは直鎖状ポリマーとは異なる性質を有しており、例えば、 C_8F_{17} を側鎖末端に有する結晶性ポリマーは、星型ポリマーにすることで結晶化が抑制され、DSC 測定の結果から、対応する直鎖状のポリマーに比べて融解のピークの低温側へのシフト及び転移熱の減少が観測された。グラフトポリマーの合成では、アセタール基を側鎖に有する新規ビニルエーテルモノマーを設計し、二種類の性質の異なるルイス酸触媒を用いることで ($ZnCl_2$ によりビニル基の重合をおこないマクロ開始剤を合成し、 $TiCl_4$ によりアセタール基から定量的にカチオン種を生成させてグラフト鎖を重合)、これまでにイオン重合ではほとんど例のない、保護・脱保護・変換などの過程を必要としない簡便な新規グラフトポリマー合成法を提案した。

さらに、フッ素セグメントの特異な溶解特性を利用することで新規温度応答性ポリマーの合成に成功した。フッ

素含量の高いポリマーはフッ素系溶媒を除くほとんどの溶媒に不溶である一方、中程度のフッ素含量のビニルエーテルポリマー (側鎖末端に C_8F_9 基を有する) は、極性の大きく異なる複数の汎用有機溶媒 (トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、アセトンなど) 及びパーフルオロ溶媒 (パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロデカリンなど) 中において、非常に高感度に上部臨界相溶温度型の相分離挙動を発現した。この温度応答性を有する含フッ素セグメントとのさまざまな共重合体は、種々の溶媒中において温度に応答した自己組織化挙動を発現した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

一般にフッ素含有ポリマーは、低屈折率、低表面張力、低摩擦力、撥水性かつ撥油性、化学的・熱的安定性などの特異的な性質を有しており、学術的および工業的観点から注目されてきた。最近では、リビング重合法の発展に伴い、構造の制御されたフッ素含有ポリマーも少しずつ合成されるようになってきた。しかし、フッ素含量の高いポリマーは汎用溶媒への溶解性が悪いため、重合条件が限られていることが多く、得られたポリマーの分子量・分子量分布などの制御・キャラクタリゼーションに関する検討例も非常に少なかった。

これらの背景をふまえ、本論文では添加塩基存在下でのリビングカチオン重合法を用いて、構造の制御されたフッ素含有ポリマーを合成することを目的とした。まず、本重合に最適な重合溶媒を検討したところ、数種のフッ素系溶媒が含フッ素ビニルエーテルの制御重合に有効なことを見出した。これらのフッ素系溶媒中、種々のジブロック及びトリブロック共重合体の合成を行ったところ、分子量分布の非常に狭い構造の制御されたポリマーが選択的に得られた。さらに、これまでに報告例のほとんどない星型ポリマーやグラフトポリマーなどのフッ素含有分岐ポリマーの合成にも成功し、これらの分岐ポリマーが直鎖状ポリマーとは異なる性質を有していることも明らかにした。特に、グラフトポリマーの合成では、アセタール基を側鎖に有する新規ビニルエーテルモノマーを設計し、二種類の性質の異なるルイス酸触媒を用いることで、これまでにイオン重合では例のない、保護・脱保護・変換などの過程を必要としない新規グラフトポリマー合成法を提案した。

さらに本研究では、フッ素セグメントの特異な溶解特性を利用することで新規温度応答性ポリマーの合成にも成功した。フッ素含量の高いポリマーはフッ素系溶媒を除くほとんどの溶媒に不溶であったが、中程度のフッ素含量のビニルエーテルポリマー (側鎖末端に C_8F_9 基を有する) は、極性の大きく異なる複数の汎用有機溶媒及びパーフルオロ溶媒中において、非常に高感度に上部臨界相溶温度型の相分離挙動を示した。この温度応答性を有する含フッ素セグメントを有するブロック、星、グラフトコポリマーは、種々の溶媒中において温度に応答した自己組織化挙動を示すことがわかった。

このように本論文では、これまで極めて例の少なかったフッ素含有ポリマーの精密合成をリビングカチオン重合により行った。これらの新規合成法は、機能性ポリマーを設計・合成する際に用いることができ学術的に非常に興味深い。また、合成された構造や分子量の制御されたフッ素含有ポリマーは、従来と異なる特徴的な性質を有しているため、今後多様な分野への貢献も期待される。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。