

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ジビニルベンゼン類のリビングアニオン重合
Title(English)	
著者(和文)	田中俊資
Author(English)	Shunsuke Tanaka
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9758号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石曾根 隆,高田 十志和,手塚 育志,大塚 英幸,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree; Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9758号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

ジビニルベンゼン類のリビングアニオン重合

東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 田中俊資

本論文は「ジビニルベンゼン類のリビングアニオン重合」と題し、6つの章から構成されている。

第1章「緒言」では、本研究の背景として、官能基を有するモノマーのリビングアニオン重合に関して概観した。特に、DVB に代表されるような、両方のビニル基が重合活性を持つ対称型ジビニルモノマーの重合を制御することの難しさの可能性について、従来の研究例を紹介しながら解説した。また、本研究の目的として、DVB やジビニルナフタレン(DVN)などの共役型二官能性モノマー類の選択リビングアニオン重合系を確立し、一次構造の明確な反応性ポリマーを合成する意義について説明した。

第2章「ジビニルベンゼン類のアニオン重合」では、DVB 類の選択的なリビングアニオン重合を目的に、重合条件を検討した。その結果、アニオン重合開始剤に対して約10当量の t -BuOKを添加し、THF中、 -78°C で1分間反応を行うと、 p -DVBは片側のビニル基のみで選択的に重合し、リビング重合が定量的に進行することを見出した。また生成ポリマーの性質にも着目し、その側鎖ビニル基の反応性を検証した。

構造異性体の m -DVBや o -DVBについても、同様の条件下で重合を試みた結果、 o -DVBの重合は p -DVBと同様に選択的かつリビング的に進行したのに対して、 m -DVBは重合中に副反応が頻発し、生成ポリマーの分子量分布は広がった。これらの結果より、DVB誘導体のリビング重合を実現するためには成長鎖末端アニオンの共鳴構造が重要であることを明らかにした。

第3章「P(p -DVB)セグメントを有するブロック共重合体の精密合成」では、ブロック共重合のほか、いくつかの反応を行った結果を基に、アニオン重合における p -DVBモノマーおよびP(p -DVB)アニオンが持つ反応性を明らかにした。また、リビングP(p -DVB)と t -BMAやDPEを反応させると、定量的に末端への付加反応が進行し、 -78°C 下ではそれらの鎖末端アニオンが長時間安定に存在できることを明らかにした。

第4章「P(p -DVB)セグメントを有するスターポリマーの精密合成」では、高分子鎖中又は鎖末端に置換された α -フェニルアクリロイル(PA)基とリビングP(p -DVB)との結合反応を用い、P(p -DVB)セグメントのみからなる A_3 型から、4種類の異なるセグメントを有するABCD型に至るまで、7種類の新規スターポリマーの精密合成に成功した。

第5章「ジビニルナフタレン類のアニオン重合」では、Stや p -DVBよりも長い π 共役系を持つビニルナフタレン類およびジビニルナフタレン類について、種々の条件下で

重合を行い、その挙動を比較検討した。

第 6 章「総括」では、以上の各章で得られた成果を総括した。

以上で述べたように、本研究では DVB 類およびその誘導体のアニオン重合条件を検討した結果、リビング的かつ選択的に重合が進行する条件を見出し、一次構造の明確な高分子の合成に初めて成功した。また、モノマーの有する共役構造の形や長さが重合挙動に及ぼす影響についても明らかにした。