

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	田中 俊資
論文審査 審査員		氏 名	職 名	
	主査	石曾根 隆	教授	早川 晃鏡
	審査員	高田 十志和	教授	
		大塚 英幸	教授	
		手塚 育志	教授	

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、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、特にジビニルベンゼン(DVB)に代表される両方のビニル基が重合活性を持つ対称型二官能性モノマーの重合を制御する難しさと可能性に関して説明している。さらに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的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述べている。

第2章「ジビニルベンゼン類のアニオン重合」では、*p*-DVBの重合条件を検討した結果、アニオン重合開始剤に対して約10当量のカリウム *tert*-ブトキシドを添加し、THF中、 -78°C で1分間反応を行うと、*p*-DVBの重合が選択的かつリビング的に進行し、定量的に可溶性のポリマーを与えることを見出している。分子構造や対カチオンを変えた種々の添加剤を用い重合を行ったところ、多岐にわたる有機酸のカリウム塩を添加した際に重合制御が達成されたと述べている。大過剰のカリウム塩の存在下では、共通イオン効果によるイオン対の解離抑制や、活性末端近傍に会合した添加剤分子の立体障害などにより、鎖末端アニオンの反応性が低下したことが、*p*-DVBの重合制御において重要な因子であると説明している。また、各モノマーユニットにスチリル基を持つポリマー(P(*p*-DVB))を 220°C に加熱すると架橋不溶化するが、低温(-20°C)で保管した場合には架橋反応が抑制され、数ヶ月以上に亘って安定に取り扱えることを見出している。さらに、同様の条件下で構造異性体の*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、*m*-DVBでは重合中の副反応を抑制できず、重合制御には至らなかったことから、DVB誘導体のリビング重合を実現するためには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ている。

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、鎖構造が厳密に制御されたP(*p*-DVB)セグメントを有する7種類のジブロック共重合体に加え、3種類のマルチブロック共重合体を合成することに成功している。また、種々の開始剤との反応の結果を基に、アニオン重合における*p*-DVBおよびP(*p*-DVB)アニオンが持つ反応性を解析した結果、*p*-DVBの反応性はスチレン(St)よりも高く、2-ビニルピリジンに匹敵することを明らかにしている。また、その反応性の差は、*p*-DVBがStに比べ長い π 共役系を持つことに由来すると結論づけている。さらに、リビングP(*p*-DVB)にメタクリル酸 *tert*-ブチルや1,1-ジフェニルエチレンを加えると、鎖末端アニオンへの付加反応が迅速に進行し、変換後のポリマーアニオンが -78°C で5~12時間安定に存在できることを見出している。

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、第3章で見出した長時間安定なリビングP(*p*-DVB)アニオンを利用し、鎖中又は鎖末端に求電子的な結合点を持つプレポリマーと反応させることで、P(*p*-DVB)セグメントのみからなるA₃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ている。

第5章「ジビニルナフタレン類のアニオン重合」では、モノマーの共役系が重合挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的に、Stや*p*-DVBよりも長い π 共役系を持つビニルナフタレン(VN)類およびDVN類の重合挙動を比較検討している。その結果、共役系を伸長することによりモノマーのアニオン重合性は向上した一方で、対応する鎖末端アニオンの求核性は低下したと述べている。特に1,4-DVNの重合では、*p*-DVBと同様に、添加剤存在下における顕著な副反応抑制効果を確認し、条件を選べばリビング的に重合が進行することを述べている。対照的に、異性体である2,6-DVNの重合では、ポリマー分子間の副反応による高分子量体の副生を完全に抑制することはできず、DVN類の場合でもモノマーが有する共鳴構造が重合挙動に大きく影響することを見出している。

第6章「総括」では、以上の各章で得られた成果をまとめ、総括している。

これを要するに、本論文は、DVBに代表される対称型二官能性モノマーのリビングアニオン重合が進行する条件を見出し、一次構造の明確な反応性高分子の合成に初めて成功している。よって本論文は、工学上ならびに工業上貢献するところが大きく、博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。