



TITLE:

Advanced Control of Polymer Structure
Based on Multiple Control in Radical
Polymerization(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Imamura, Yuji

CITATION:

Imamura, Yuji. Advanced Control of Polymer Structure Based on Multiple Control in Radical Polymerization. 京都大学, 2023, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2023-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k24813>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2024-05-22に公開; 許諾条件により要旨は2023-08-23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	今村祐司
論文題目	Advanced Control of Polymer Structure Based on Multiple Control in Radical Polymerization (ラジカル重合の多元制御に基づく高度な高分子構造制御法の開発)		

(論文内容の要旨)

ガラス転移温度、融点、力学強度、結晶化度などの高分子の多くの重要な物性は、分子量、立体化学、トポロジー、モノマー配列に代表される高分子の一次構造によって大きな影響を受けるため、それらの制御は極めて重要である。しかし、合成汎用性の高いラジカル重合において、一次構造の自在な制御は未だ困難な課題である。一方、一次構造の要素である、分子量、および立体規則性等のそれぞれの制御法については、近年の発展は目覚ましい。また、これらの制御法の原理はそれぞれ独立しているため、それぞれの制御法を同時に適用することで、多元制御が行えると考えられる。本論文では、高分子の一次構造の異なる制御法のハイブリッド化により、高分子の一次構造の多元制御が行える可能性に着目し、分子量、立体規則性及びトポロジーの多元制御について検討を行った結果をまとめたものであり、3章からなっている。

第1章では、有機テルル化合物を用いる可逆的不活性化ラジカル重合 TERP と、岡本らにより開発された希土類ルイス酸を用いるアクリルアミドの立体規則的ラジカル重合とのハイブリッド化による、ポリアクリルアミドの分子量と立体規則性の同時制御に関する結果がまとめられている。分子量と立体規則性の2つの異なる制御法は高い共存性を有し、高度な同時制御が行われることを明らかにした。例えば、*N,N*-ジエチルアクリルアミド (DEAA) の重合では、93%の高いメソ2連子立体規則性を保ちながら、低い分散度を持つ ($D < 1.5$) 分子量約2万の重合体を得ることに成功した。さらに、メソ2連子選択性は少し低下するが (85%)、分子量が約11万の高分子量体の重合体も、低い分散度で合成することにも成功した。また、この方法は汎用性が高く、アミド水素を持つ *N*-イソプロピルアクリルアミドの重合においても、高いメソ2連子選択性 (86%) を持ち、分子量が約9万の高分子量 PNIPAM の合成にも成功した。また、ルイス酸非存在下で DEAA の重合を開始し、重合途中にルイス酸を添加することで、アタクチック及びイソタクチックユニットを1分子内に有する、いわゆるステレオブロック共重合体を合成することも明らかにした。また、有機テルル化合物が光活性であることを用い、光照射の ON/OFF の切り替えによる反応の時間制御を加味した三元同時制御にも成功した。また、本反応を用いて合成したポリマーを用いて、気相中における高分子の立体規則性とイオン移動度の相関関係を初めて明らかにした。すなわち、PDEAA の立体規則性が増加するにつれて、そのイオン移動度が減少するという傾向が初めて実証された。これは、それまで分析対象が低分子化合物に限られていたイオン移動度測定法が、高分子の立体規則性により生じる高分子物性の差異を評価する上で有用であることを実験的に示した初めての分析例である。

京都大学

博士（工学）

氏名

今村 祐司

第2章では、ジチオベンゾエート連鎖移動剤によるアクリルアミドの RAFT 重合を分子量制御に用いた、希土類ルイス酸による立体規則的重合との同時制御に関する結果がまとめられている。これまでジチオベンゾエート連鎖移動剤を用いる RAFT 重合は、休眠種の求電子性が高く、特に水やアルコール系の溶媒中では加溶媒反応による重合末端の失活が競争することが知られている。実際に、ジチオエステル RAFT 連鎖移動剤 (CTA) のメタノール溶液を加熱すると、一部が分解したが、その反応性は極めて低かった。一方、同じ反応をアクリルアミド共存下で行うことで、実はアクリルアミドが求核種として働き、ジチオエステルを分解していることを明らかにした。さらに、この分解反応が希土類ルイス酸により阻害されることを明らかにした。このため、この CTA を用いて第1章でも用いた、岡本らの立体規則的重合を行ったところ、高いメソ2 連子選択性 (90%) を持つ、分子量が約 17 万に達する高分子量 PDEAA の合成に初めて成功した。また、希土類金属トリフラートに加え、希土類金属ハライドや、種々の金属トリフラートの効果についても検討を行い、分子量と立体規則性の二元制御が希土類ルイス酸に特徴的な現象であることを明らかにした。

第3章では、選択的に分岐構造を誘起するモノマーであるビニルテルリド存在下における TERP による多分岐ポリアクリルアミドの重合系に、希土類ルイス酸を添加することで、分子量、分岐構造、および立体規則性の三元制御について検討を行った。分岐構造の制御にはビニルテルリドとアクリルアミドがランダム共重合を起こす必要があるが、共重合自体の速度はルイス酸の添加で加速されるが、共重合反応性比にはルイス酸の影響がないことを明らかにした。さらに、得られた高分子のサイズ排除クロマトグラム (SEC) は二峰性を示したのに対し、ルイス酸を添加した場合はそれが大きく改善し、低い多分散度と高い立体規則性を持つ重合体を得られた。さらに、SEC から得られた重合体の流体力学的体積が対応する線状高分子より格段に小さくなっていることから、分岐構造も制御されていることが強く示唆された。

これらの結果は、高分子合成における構造の多元制御の有用性を拡大し、ラジカル重合に基づく高分子構造制御の発展に寄与するものであると考えられる。

氏名	今村祐司
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ラジカル重合の多元制御に基づく高度な高分子構造制御法の開発を目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 有機テルル化合物を用いる可逆的不活性化ラジカル重合 TERP においては、岡本らにより開発された希土類ルイス酸を用いるアクリルアミドの立体規則的ラジカル重合との高い共存性を有し、分子量と立体規則性の同時制御が高度に行えた。DEAA の重合においては、メソ 2 連子選択性が 85%、分子量が約 11 万の高分子量 PDEAA が得られた。また、この方法は汎用性が高く、アミド水素を持つ NIPAM の重合においても、メソ 2 連子選択性が 86%、分子量が約 9 万の高分子量 PNIPAM が得られた。また、ステレオブロック共重合体の合成にも成功した。さらに、光照射の ON/OFF の切り替えによる反応の時間制御を加味した三元同時制御も行えた。その他、本反応系を用いて作成した高分子を用いて、気相中における高分子の立体規則性とイオン移動度の相関関係を初めて明らかにした。

2. ジチオエステル連鎖移動剤を用いた RAFT 重合では、休止種の分解により分子量制御の低下が観測された。また、その分解機構を初めて明らかにした。さらにこの分解反応が希土類ルイス酸によって阻害されることを明らかにした。そこで、この RAFT 重合の条件を、岡本らの立体規則的重合とハイブリッドしたところ高い立体規則性を持つ、分子量が約 17 万に達する高分子量体の合成に初めて成功した。

3. 分岐誘起モノマーであるビニルテルリド存在下における TERP による多分岐ポリアクリルアミドの重合系に、希土類ルイス酸を添加し、分子量、分岐構造、および立体規則性の三元制御について検討を行った。分子内に均等に分岐点が導入されるためにはランダム共重合が進行する必要があったが、共重合反応性比にはルイス酸が影響を与えないことが明らかとなった。生成物のサイズ排除クロマトグラム (SEC) は二峰性を示した一方、ルイス酸を添加した場合、低い多分散度と高い立体規則性を持つ重合体を得られた。さらに、SEC から得られた重合体の流体力学的体積が対応する線状高分子より格段に小さく、分岐構造も制御されていることが強く示唆された。

本論文は、ラジカル重合の多元制御に基づく高度な高分子構造制御法の開発を行ない、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 5 年 3 月 28 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日: 令和 5 年 8 月 23 日以降