



TITLE:

Development of Practical Organotellurium-Mediated Radical Polymerization Based on Polymerization and Separation in a Two-phase System(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Jiang, Yuhan

CITATION:

Jiang, Yuhan. Development of Practical Organotellurium-Mediated Radical Polymerization Based on Polymerization and Separation in a Two-phase System. 京都大学, 2023, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2023-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k24814>

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

京都大学	博士（工学）	氏名	蔣 語涵
論文題目	Development of Practical Organotellurium-Mediated Radical Polymerization Based on Polymerization and Separation in a Two-phase System (二相系での重合・分離を基盤とする実用的有機テルル媒介ラジカル重合の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、「Development of Practical Organotellurium-Mediated Radical Polymerization Based on Polymerization and Separation in a Two-phase System (二相系での重合・分離を基盤とする実用的有機テルル媒介ラジカル重合の開発)」と題し、可逆的不活性化ラジカル重合 (RDRP) の実用にあたって直面している重合反応および反応の後処理の問題に対し、二相系を利用することにより解決を行った結果について述べており、5章から成り立っている。なお、具体的な RDRP 法について、汎用性が高い有機テルル化合物を用いるラジカル重合 (TERP) を対象としている。</p> <p>第1～3章では、RDRP を用いた重合反応において問題となっている、高分子量体、およびブロック共重合体の合成の解決のため、水を媒体としたエマルジョン重合を適用した結果について述べている。合成における問題は、RDRP では停止反応を完全に防ぐことができないことと、均一系の重合では重合の進行とともに粘度が高くなる点にある。一方、エマルジョン重合では隔離効果により停止反応が抑制されると共に、重合体が粒子として得られることから粘度の問題を回避できる。</p> <p>第1章では、高分子量体化が最も難しいスチレンの重合をエマルジョン TERP によって行った結果を述べている。有機テルル連鎖移動剤 (CTA) におけるテルル基の親水性を増やすと共に、イオン性乳化剤である CTAB を用いることで、分子量が 150 万に達するホモポリスチレンの構造制御合成に成功した。さらに、モノマー転化率が高いことから、重合が終わった後に異なるモノマーを加えることで、高分子量体のブロック共重合体が合成できることも明らかにした。</p> <p>第2章では、エマルジョン TERP による多分岐ポリブチルアクリレート (HBPBA) の合成について述べている。重合条件を精査することで、分岐誘起モノマーであるビニルテルリド (VT) と BA のランダム共重合が均一系重合と同様に進行し、分岐構造と分子量とが良く制御された HBPBA の合成に成功した。さらに、エマルジョン系の利点を生かすことで、最大 255 個の分岐点を持つ第 8 世代の HBPBA の制御合成と、ブロック共重合体の合成にも成功した。ブロック共重合体では、線状構造と多分岐構造からなる特徴ある構造を持つことから、トポロジカルブロック共重合体と名付けた。さらに、トポロジカルブロック共重合体が、そのトポロジーを制御することで、系統的に固有粘度を制御できることを明らかにした。</p> <p>第3章では、重要なモノマーであるメタクリル酸メチル (MMA) 含有する多分岐ポリマー、HB(PMMA-co-PBA)の合成について述べている。ホモ HBPMMMA 合成においては、分岐を生じる中間体ラジカルからの β-炭素切断が問題となっていたことから、これをアクリレートとの共重合で防ぐ可能性について検討を行った。その結果、アクリレートの転化で β-炭素切断反応は減少したが、その割合は用いたアクリレートの量に比例することから、MMA リッチな HB(PMMA-co-PBA)を構造制御して合成することが難しいことを明らかにした。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	蔣 語涵
<p>第4、5章では、重合の後処理段階で二相系を用いることで、重合体と TERP に由来するテルル基を効率的に分離する方法について述べている。</p> <p>第4章では、フルオラス溶媒が有機溶媒と相分離すること、さらに、有機テルル化合物がテルロールで還元を受けてジテルリドに変換されることを利用し、新たにフルオラス基を持つ有機テルル CTA とテルロールとを開発することで、重合後に還元反応で生じたフルオラスジテルリドをフルオラス溶媒で抽出することで、有機溶媒中に溶解している重合体と分離する方法を開発した。フルオラス基を持つ CTA の重合制御は従来の CTA と同様であることから、様々なモノマーを用いて構造の制御された重合体を得ることができると共に、重合後にフルオラステルロールで還元した後、有機溶媒とフルオラス溶媒とで液-液分離を行うことで、98%以上の高い効率でフルオラスジテルリドと重合体とがそれぞれ回収できることを明らかにした。さらに、フルオラスジテルリドから CTA とテルロールとを合成できることから、原理的にテルル基の完全リサイクルが行えることも明らかにした。</p> <p>第5章ではエマルジョン重合により得られた重合体が粒子として得られる点に着目し、重合末端から切断したテルル基に水溶性を付与することで、重合体粒子と水溶性テルル基とを固-液分離する方法の開発について述べている。すなわち、親水性を持つアリアルチオールで重合末端のテルル基を還元した後、遠心分離により重合体粒子と水相の分離を行った。その結果、水・メタノールの混合溶媒系を用いて還元により生じたチオテルリド化合物を分離・回収することで、98%以上の効率でテルル基の分離・回収に成功した。</p> <p>以上、本論文は、二相系を利用することで、RDRP を用いた高分子の構造制御合成の壁を超えると共に、RDRP の利用に付随する重合制御剤の除去の問題についても、新しく現実的な方法を提供できることを示した。</p>			

氏名	蔣語涵
----	-----

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、「Development of Practical Organotellurium-Mediated Radical Polymerization Based on Polymerization and Separation in a Two-phase System (二相系での重合・分離を基盤とする実用的有機テルル媒介ラジカル重合の開発)」と題し、RDRPにおける重合反応及び反応の後処理の問題に対して、汎用性が高い TERP に二相系を適用することで解決を行った結果について述べている。本研究によってもたらされる実用性の向上は、ポリマー材料の工業的な生産に非常に有益である。

重合反応の問題に対しては、エマルジョン重合の隔離効果や粘度上昇を回避できるという特性を生かし、従来は難しかった高分子量体ポリスチレンおよびブロック共重合体の制御合成を可能とした。また、従来は均一系だけで行われていた、分岐誘起モノマーを用いる多分岐ポリマーの TERP 合成法をエマルジョン重合にも適用し、その利点を生かすことで、最大 255 個分岐点を持つ第 8 世代の HBPBA、および、トポロジカルブロック共重合体の制御合成に成功した。後者については、その固有粘度に対する系統的な制御効果を初めて明らかにした。さらに、重要なモノマーである MMA を含有する多分岐ポリマーの制御合成についても検討を行った。これらの結果は TERP の実用性を向上することに加え、新しい高分子材料の創製にも貢献すると考えられる。

重合の後処理の問題に対しては、二相系を用いたテルルの効率的な分離について、二通りの方法を示した。一つはフルオラス基を持つ有機テルル CTA とテルロールを用い、重合後に還元反応で生じたフルオラスジテルリドをフルオラス溶媒で抽出する液-液分離の方法である。この場合は、原理的にテルル基の完全リサイクルが行えることも明らかにした。もう一つはエマルジョン重合により得られた重合体粒子と、その重合末端から切断した水溶性テルル基を固-液分離する方法である。いずれの方法でも高い効率でテルルを回収することに成功した。生体や環境に対するテルルの影響が明らかでは無いこと、および、テルルが希少金属であることを考えると、重合体からテルルを分離して再利用する技術は、TERP の産業的な利用において重要である。

以上、本論文は、二相系での重合・分離を基盤とする実用的な TERP の開発において、学術上、産業上の両面で寄与するところが大きい。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 1 4 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。