

氏名(本籍)	の 野	ざわ 沢	まさ 正	ゆき 行	(青森県)
学位の種類	工	学	博	士	
学位記番号	工	博	第	440	号
学位授与年月日	昭和49年3月26日				
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当				
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)応用化学専攻				
学位論文題目	新しいブロックポリマーの合成に関する研究				
論文審査委員	(主査) 教授 山口 格 教授 橋本 春吉 教授 天野 泉 教授 松田 実				

論文内容要旨

第1章 緒 論

近年、高分子材料に要求される物性は増々複雑化しており、この要請に答える新しい高分子材料の開発研究が進められている。共重合体の合成もその一つであり工業的応用例も多い。共重合体はその構造によって、交互共重合体、ランダム共重合体、ブロックポリマー、グラフトポリマーに分類される。ブロックポリマー、グラフトポリマーの場合には、交互共重合体、ランダム共重合体とは異なり、構成する成分の単独重合体の性質が現われてくるため、ブロックあるいはグラフト成分の性質の間に加成性が期待できる。したがってブロックポリマーグラフトポリマーは、親水性と疎水性あるいはハードとソフトなどのように性質の大きく異なるセグメントを結合させることによって、高分子材料に多様な性質を与えることを目的として研究されている。

本研究は後述するアニオン重合の特徴を利用する「新しいブロックポリマーの合成法」の確立を目的とした。

アニオン重合は、モノマーを酸とし開始剤を塩基とする一種の酸塩基反応と考えられる。開始剤アニオンの反応性はその共役酸のpKa値が大きいほど大きい傾向がある。一方モノマーの重合活性はQ, eスキームによって整理されており、Q値の大きいモノマーすなわち共役性モノマーほどアニオン重合しやすく、共役性モノマーの中ではe値の高いモノマーすなわち二重結合のδ+性の大きいモノマーほど重合しやすい傾向がある。このようなアニオン重合の特徴を、代表的な開始種、モノマーについて次表に示した。

Initiator	Monomer		
	St (0.0) ^{a)}	MMA ^{a)} (1.20)	AN ^{a)} (1.91)
$\geq\text{C}-\text{Li}$ (>35) ^{b)}	+	+	+
$>\text{N}-\text{Li}$ (~ 25) ^{b)}	-	+	+
$-\text{O}-\text{Li}$ (< 20) ^{b)}	-	-	+

a) e-value, b) pK_a value of conjugate acid
(+), (-): polymerizability

次に本研究の対象である「新しいブロックポリマーの合成法」の概要を図1に示した。

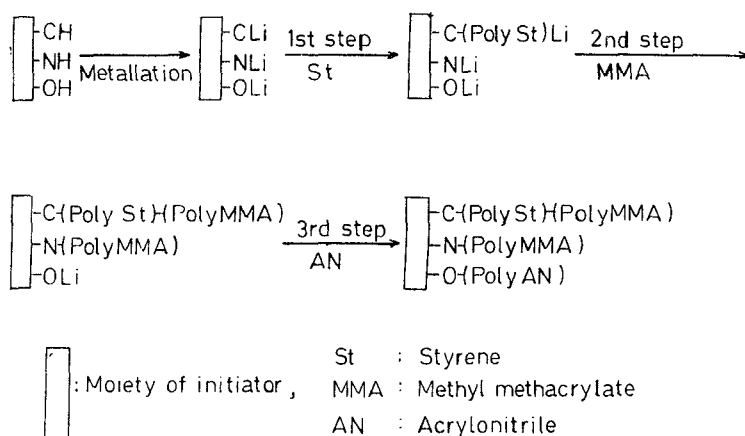


図1. 星型ブロックポリマーの合成法

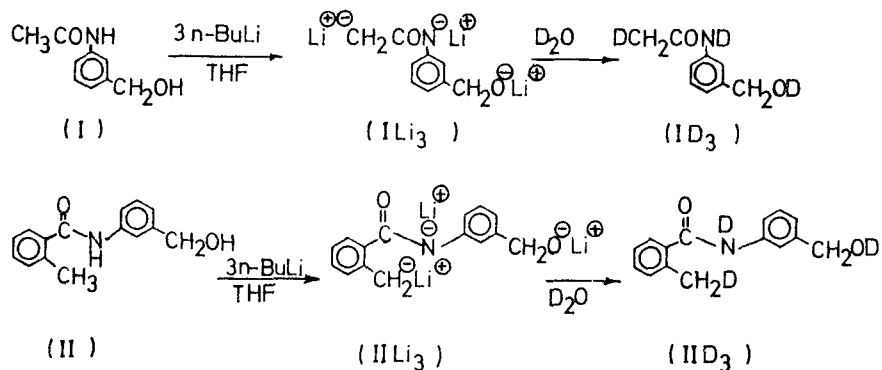
まず活性の異なる開始種 C-Li 結合, N-Li 結合, O-Li 結合をもつ開始剤が合成できたとする。この開始剤に対して, モノマーを重合性の低い順すなわちスチレン, メチルメタクリレート, アクリロニトリルの順に逐次添加すると, C-Li 結合からはスチレン, N-Li 結合からはメチルメタクリレート, O-Li 結合からはアクリロニトリルが選択的に重合して, 星型ブロックポリマーの生成してくることが, モノマーおよび開始剤の反応性の表から予想されている。

従来の合成法では直鎖状ブロックポリマーしかえられないのに対して, 本合成法では 3 本の枝がそれぞれ異なる星型ブロックポリマーがえられるのが特長である。またリビングポリマーが安定にえられないような極性モノマーの場合でもブロックポリマーを合成できる利点がある。本合成法の特別な場合として, すべての開始種が同じときには星型ポリマーの合成が可能である。

第 2 章 開始剤の調製

本合成法においては, 活性の異なる開始種を 3 個もつ開始剤の調製が第一の要点である。その方法には種々あるが, 本研究では利点の多いメタル化反応をとりあげた。本章ではまずメタル化反応における諸問題点について考察し, つづいて *n*-ブチルリチウムによる *m*-ヒドロキシメチルアセトアニリド(I)および 3'-ヒドロキシメチル-*o*-トルオイルアニリド(II)のメタル化反応について検討した。

メタル化反応の確認は, もっともメタル化されにくい C-H 結合のメタル化度を測定することによって行なった。C-H 結合のメタル化生成物を重水分解してえられる重水素化アニリド (ID₃) および (IID₃) のメチルプロトン数を NMR スペクトルから求め決定した。アニリド(I), (II)のメタル化反応の結果, メタル化度 90% 程度の値がえられた。メタル化生成物は反応性が高く, 反応系中の微量不純物により不活性化することを考慮すると, 所期のトリリチウム塩 (ILi₃), (IILi₃) が生成していると結論できた。メタル化反応は下式で表わされる。



メタル化反応式

第 3 章 ブロック共重合

本章では、トリリチウム塩 ($I Li_3$) および ($II Li_3$) を開始剤とするアニオンブロック共重合反応について検討した。モノマーとしては、アニオン重合性が適当に異なることおよびアニオン重合挙動、ポリマーの物性についてかなり知見がえられていること等の理由から、第 1 段モノマーとしてスチレン、第 2 段モノマーとしてメチルメタクリレート、第 3 段モノマーとしてアクリロニトリルを選択した。

本合成法を実証するためにあたって、生長末端が“リビング”である場合には、それを選択的に不活性化してそれぞれのモノマーが対応する開始種によって重合していることを、確認する必要がある。本章では生長末端のリビング性および選択的不活性化についても検討した。

リビング末端と種々の試薬との反応を検討した結果、リビングポリスチリルリチウムの選択的不活性化試薬としてブロムベンゼンが有効であることを確認した。リビングポリメチルメタクリルリチウムの場合には現在のところ適当な方法がないため、リビングポリマーによるブロック共重合結果と比較し、そのちがいをから本合成法を確認する方法をとった。

($I Li_3$)、($II Li_3$) いずれの場合にも比較的収率よくポリマーがえられた。

第 4 章 ポリマーのキャラクタリゼーション

一般の高分子化合物は分子量に多分散性を示す。共重合体ではさらに組成にも不均一性が生じる。また本合成法のようにモノマーを逐次添加する場合には、微量不純物の混入により活性種が不活性化するため、ホモポリマー、2 元ブロックポリマーが副生してくる。したがって重合反応過程に関する知見をえようとする場合あるいはポリマーの構造および性質を議論する場合には、分子量および組成の比較的よくそろったフラクションに分けることすなわち分別操作が不可欠である。

本章では分別法について概観し、つづいて本合成法でえられたポリマーのカラム分別結果をもとに、星型ブロックポリマーの生成について検討した。

カラム分別法はポリマーの溶解性のちがいによる分別法であり、まず適当な担体上にポリマーを付着させカラムに充填する。このカラムに、溶媒—非溶媒混液を、逐次溶媒の割合を増加させながら流し、分子量および組成のそろったフラクションに分ける。本研究では担体として径 0.10 ~ 0.15 mm のソーダ石灰ガラスビーズ、溶媒—非溶媒としてベンゼン—ヘキサンおよびジメチルホルムアミド—ベンゼンを用いた。ポリマー付着量は 1.5 g / 1 Kg 担体であり、1 フラクションの溶出時間は 1 時間とした。

($II Li_3$) を開始剤としてえられたポリマーのベンゼン不溶部をジメチルホルムアミド—ベンゼン系で分別した結果の一例を図 2 に示した。単なる混合物の場合と異なり、分別曲線には明瞭

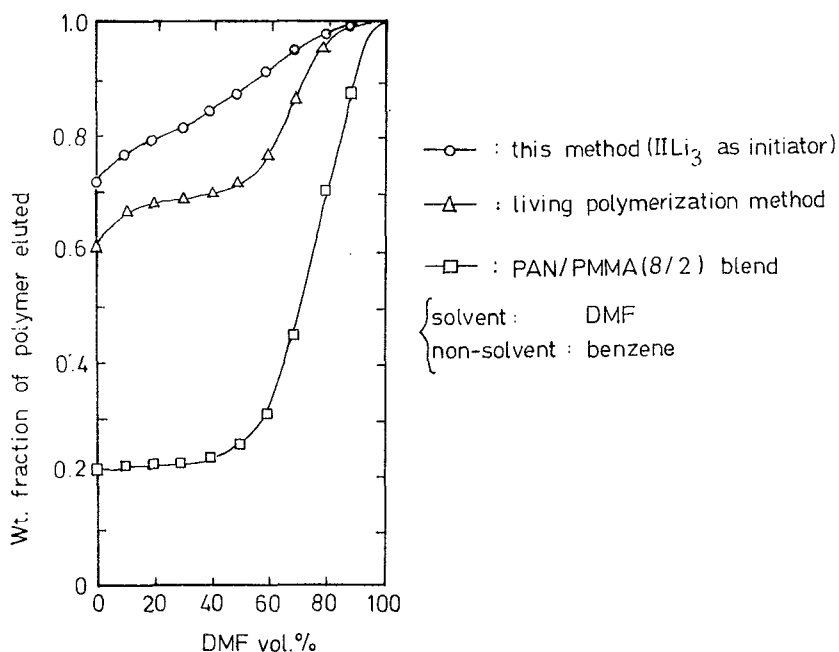


図2. 種々のポリマーのカラム分別曲線

なピークがみとめられずなだらかに増加し、共重合体であることが示唆された。このフラクションの赤外線吸収スペクトルには、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル各モノマー単位にもとづく吸収がみとめられ、3元共重合体の生成していることがわかった。またアニオン重合においてこれらのモノマーは通常の共重合をしないことから、3元共重合体は3元ブロックポリマーと考えられる。さらにリビングポリスチリルリチウムを不活性化していることおよびリビングポリメチルメタクリルリチウムによるブロック共重合よりもブロックポリマーの分率が多く分別曲線も異なること等の理由から、目的とする星型ブロックポリマーの生成していることを確認できた。

ブロックポリマーの収率は20%以下と少なかった。この原因として、開始剤の求核性が低いことおよび開始反応における立体障害が大きいことが考えられた。開始剤としては、 (ILi_3) より (ILi_3) の方がすぐれていることがわかった。

第5章 総括

本章では、第2章から第4章までの結果を総括し、さらに今後の課題についてふれた。

審査結果の要旨

機能性高分子材料を合成するため、近時多くの研究が分子設計の立場からなされている。本論文はアニオン重合の特長を利用し、多様な性質を持つと考えられる新高分子材料を合成することを目的として行われた研究をまとめたものであり、5章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の構想が述べられている。アニオン重合をモノマーを酸、開始剤を塩基とした酸塩基反応としてとらえ、かつモノマーの酸度、開始剤の塩基度の大小に対応してアニオン重合が選択的に進行すると言う特長に着目し、新しい星型のブロックポリマーの合成を意図した。例えば、 >C-Li 、 >N-Li 、および -O-Li の3種の結合を同時に持つ開始剤を合成し、この開始剤に対し、スチレン、メチルメタクリレート、次いでアクリロニトリルを順次添加すると、それぞれのポリマーを枝とした星型のブロックポリマーが得られると考えられる。

第2章においては、上記の構想に基づき、開始剤の調製を行った。 m -ヒドロキシメチルアセトアニリド(I)および3'-ヒドロキシメチル- o -トルオイルアニリド(II)を合成し、これらのブチリチウムによるメタル化条件を検討し、それぞれのトリリチウム塩の得られたことを確認した。

第3章は、前章で得られた開始剤を使用して、ブロックポリマーの合成を試みたもので本論文の中心をなすものである。モノマーとしてスチレン、メチルメタクリレートおよびアクリロニトリルを使用した場合、開始剤のそれぞれの活性種から所定のモノマーが、それぞれ重合する諸条件を検討した。開始剤Iのトリリチウム塩は溶媒として用いたテトラヒドロフランに不溶であること、および >C-Li 結合の重合括性が低いこと等が開始剤効率を低くする原因と考えられた。また開始剤IIのトリリチウム塩の場合、重合は均一系で開始され、かなりの収率でブロックポリマーが得られた。

第4章では前章で得られたポリマーが、目的とする構造であるかどうかを確認し、更に重合反応におけるブロック効率および各モノマー単位の含量等の詳細を知るため、担体として径 $0.10\sim 0.15\text{ mm}$ のソーダ石灰ガラスビーズを使用しポリマーのカラム分別を行った。溶媒としてはヘキサン-ベンゼン混合溶媒およびベンゼン-ジメチルホルムアミド混合溶媒を使用した。分別された各部分の検討結果より、所期のポリマーが生成したことを立証した。また開始剤としてはIIのトリリチウム塩の方がIのそれより有効であることが一層確かめられた。

第5章は総括である。

以上要するに本論文により、従来知られていなかった新しい型のポリマーが合成され、またその合成法の応用範囲も広く、高分子合成化学とその工業の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。