



Title	Synthesis of Well-Defined Acrylate Polymer Architectures by Organocatalyzed Group Transfer Polymerization [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	高田, 健司
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11926号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58985
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Kenji_Takada_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 高田 健司

学 位 論 文 題 目

Synthesis of Well-Defined Acrylate Polymer Architectures by Organocatalyzed Group Transfer Polymerization

（有機分子触媒を用いたグループトランスファー重合による構造が明確なアクリレートポリマーの精密合成に関する研究）

アクリレートポリマーはその透明性や柔軟性、さらに伸展性などから、塗料、コーティング材料、粘着剤、繊維材料などに幅広く利用されている重要なポリマー材料であり、これらはおもにラジカル重合法により工業化されている。さらに、近年のリビングアニオン重合やリビングラジカル重合の発展による明確な構造を有するポリマーの合成が注目されており、これらのリビング重合法を用いたブロックポリマーや末端官能基化ポリマー、さらに、環状、星状、デンドリマー状、ハイパーブランチ状などの特殊構造ポリマーの合成が試みられている。しかし、アクリレートモノマーのリビング重合では、ポリマーの生長反応のほかに連鎖移動反応などの副反応が避けられず、生成ポリマーの構造を制御することは困難であり、構造が明確なアクリレートポリマーの合成例はごくわずかである。そこで、本研究の目的はアクリレートモノマーの精密重合に適したリビング重合法の開発とこれを用いた明確な構造を有するアクリレートポリマーの合成であり、具体的には、アクリレートモノマーのグループトランスファー重合 (GTP) に用いる有機分子触媒と開始剤の最適化とこれを用いた種々のホモおよびブロックポリマーの合成、さらに、新たに設計した開始剤を用いた末端官能基化ポリマーと星状ポリマーの合成である。本論文は以下の 6 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、アクリレートモノマーのグループトランスファー重合 (GTP) による制御重合法の確立を目的とした。有機強酸触媒として空気中でも安定なペンタフルオロフェニルビストリフリルメタンを用い、アニオン重合でも特に重合制御が困難であるアクリル酸メチル (MA) の重合を試みた。GTP は開始剤であるシリルケテンアセタールのシリル基がポリマーの生長末端へ移動しながら重合が進行することから、開始剤のシリル基構造の最適化により重合の制御が可能であると考え、トリメチル、トリエチル、トリイソプロピルシリルケテンアセタールを開始剤とした GTP を検討した。その結果、トリイソプロピルシリル基を有する開始剤を用いた場合のみ、分子量分散度が小さく、構造が制御されたポリアクリル酸メチル (PMA) が得られることが判明した。得られた PMA は ^1H NMR 測定およびマトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) 測定により、開始剤に由来する構造のみを α -末端に有した PMA であることが確認された。さらに、高分子量 PMA の合成を試み

た結果、分子量が 10 万を超える PMA を短時間で合成できた。このような高分子量 PMA はラジカル重合法では長い重合時間を要し、またアニオン重合法では合成が不可能であることから、GTP は高分子量アクリレートポリマーの合成に適した方法であった。

第 3 章では、2 章で確立した GTP に適用可能なモノマーの探索やブロックポリマーの合成を目的とし、アクリル酸アルキルおよび官能基を有するアクリレートモノマーの重合を行った。触媒にルイス酸である *N*-(トリメチルシリル)ビス(トリフルリル)イミドを用いた GTP により、明確な構造を有する様々なアクリレートポリマーが合成できた。また、重合の終了後に同一のモノマーを添加し続けることにより、ポリマー鎖を伸長させることが可能であり、このようなポリマー生長末端の安定性を利用して様々なモノマー間でブロック共重合も行った。モノマーを順次添加する本手法は AB-ジブロック、(ABC)₄-ドデカブロック、(ABCD)₃-ドデカブロック、ABCDEF-ヘキサブロックポリマーの合成に有効であった。このように、かさ高いシリル基を有する開始剤と有機分子触媒を組み合わせた GTP が種々のアクリレートポリマーや配列が制御されたマルチブロックアクリレートポリマーを合成する上で優れた方法であった。

第 4 章では、アクリレートポリマーの α -、 ω -、および α,ω -末端官能基化を目的とし、官能基を有する開始剤および停止剤を用いた GTP によるポリマーの定量的な末端官能基化を試みた。水酸基、エチニル基、ビニル基、ノルボルニル基を α -末端に導入が可能なシリルケテンアセタール開始剤、および水酸基、エチニル基、ビニル基、プロモエチル基を ω -末端に導入が可能な 2-フェニルアクリレート停止剤を用いて GTP を行った。その結果、すべての GTP は定量的に進行し、分子量分散度の小さい高分子量体のポリマーが合成できた。得られたポリマーの構造は ¹H NMR 測定、MALDI-TOF MS 測定により同定され、ポリマーの α -末端および ω -末端に目的の官能基の定量的な導入が確認された。さらに、開始剤と停止剤を組み合わせることで α,ω -末端官能基化ポリマーも合成できた。

第 5 章では、星状アクリレートポリマーの合成を目的とし、3、4 および 8 個のシリルケテンアセタール基を有する開始剤を設計し、これを用いた GTP により 3、4 および 8 本鎖を有するポリマーの重合を行った。重合の動力学解析の結果から、重合が副反応なく進行していることを確認した。得られたポリマーが目的の分子量に近い値を示すことや低い分子量分散度であったことから、それぞれのポリマー鎖が均一に伸長していることを明らかにした。さらに、4 個のシリルケテンアセタール基を有する開始剤を用いた場合、非常に分子量の大きいポリマーを得ることができ、その分子量は 40 万以上であったことから、高重合度の星状ポリマーの合成が可能であった。星状ブロックポリマーもまた、モノマーを順次添加することで容易に合成できた。これらの結果は、生長末端の安定性が非常に高いために、ポリマーの分子間・分子内での連鎖移動や停止反応が完全に抑制されていたことを示唆していた。

第 6 章は本論文の総括であり、グループ転移重合がアクリレートモノマーに対して非常に優れたリビング重合法であること、重合制御やブロック重合などによる種々の構造規制アクリレートポリマーの精密な合成法についてまとめている。