



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Controlled/Living Group Transfer Polymerization of Acrylamide using Organic Acid Leading to Linear, Cyclic, and Star-shaped Macromolecular Architectures [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	菊地, 誠也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12791号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65456
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Seiya_Kikuchi_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 菊地 誠也

学 位 論 文 題 名

Controlled/living Group Transfer Polymerization of Acrylamide using Organic Acid Leading to Linear, Cyclic, and Star-shaped Macromolecular Architectures

(有機酸触媒を用いたグルーフトランスファー重合による特殊構造ポリアクリルアミドの精密合成に関する研究)

ポリアクリルアミドは代表的な水溶性ポリマーであり、排水処理用の凝集剤や製紙用の乾燥剤など工業的に幅広く用いられている。また、一置換または二置換ポリアクリルアミドはアミド基側鎖の置換基によって水溶性が変化するため、様々な用途に応じた機能を有する高分子設計が期待される。とくに、アミド基側鎖に適切な置換基を持つポリアクリルアミドは温度に依存して水溶性が可逆的に変化する熱応答性ポリマーとなる。熱応答性ポリマーの相転移温度はポリマーの主鎖および側鎖の構造、末端構造、分子量、一次構造など様々な因子に依存するが、特に一次構造による相転移温度の制御は同一ポリマー骨格を用いた機能制御が期待できるため、非常に興味をもたれている。ポリマーそのものまたは一次構造が与える影響に対する詳細な物性評価およびそれらを用いた望みの性能を有する高分子材料の開発には明確な構造を有する制御されたポリマーの合成が不可欠である。近年、リビング重合法の発展により、明確な一次構造を有するポリマーの合成が確立されてきているが、アクリルアミドポリマーの合成はモノマーであるアクリルアミドの高い反応性に起因して未だ発展途上である。グルーフトランスファー重合 (GTP) は室温下で重合制御可能なリビング重合法のひとつであり、近年では、環境調和性により注目されている有機分子触媒を用いた GTP による種々ポリマーの精密合成が可能となってきた。GTP によるアクリルアミドの重合制御に関しても報告はあるもののごくわずかであり、モノマー構造の検討やポリマーの一次構造制御に関する報告はない。そこで、本研究では有機分子触媒を用いることができ、温和な反応条件で制御重合可能な GTP の有用性に着目し、本重合系を用いたアクリルアミドポリマーの合成法の確立を目的とした。具体的には、有機酸触および GTP の一般的な開始剤であるシリルケテンアセタールを用いたアクリルアミドの GTP 法の確立、開始剤および停止剤の分子設計による末端官能基化ポリアクリルアミドの合成、その末端官能基化ポリアクリルアミドを利用した大環状や星型などの特殊構造ポリアクリルアミドの合成、および化学的に安定なヒドロシランを潜在性開始剤用いた新規 GTP 法の開発を行った。

本論文は以下の第 5 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、一般的に GTP の開始剤として用いられるシリルケテンアセタール (SKA) および有機酸触媒を用いた *N,N*-二置換アクリルアミド (DAAm) の重合制御を目的とした。シリル基の異なる SKA および有機酸の組み合わせを検討した結果、有機レイス酸のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) とトリエチルシリ

ル基を有する SKA を用いた重合が最も DAAm の単独重合に適していた。本重合系はアミド基側鎖の置換基選択性に対して寛容であり、飽和炭化水素系置換基のほか、メトキシ基などの酸素含有置換基、反応性基であるアリル基やエチニル基を有するモノマーの重合制御を可能にした。また、種々アクリルアミドモノマーの構造が重合性に与える影響について動力学解析により検討し、モノマー構造が本重合系に与える影響について詳細に考察した。さらに、本重合系のリビング性を利用することにより、異なるアクリルアミドポリマーセグメントを有するホモブロックコポリマー、およびメタクリレートとアクリルアミドセグメントを有するヘテロブロックコポリマーの合成を達成した。

第 3 章では、有機酸触媒を用いたアクリルアミドの GTP による両末端官能基化ポリアクリルアミドの合成および特殊構造化を目的とした。また、モノマーには得られるポリマーが熱応答性ポリマーとなる *N,N*-ジエチルアクリルアミド (DEAAm) を用い、ポリマーの一次構造が熱応答性に与える影響について明らかにすることも目的とした。まず、開始剤はシリルケテンアミナール (SKAm) を基礎骨格として、水酸基、アリル基、およびエチニル基を有する開始剤を設計した。B(C₆F₅)₃ を触媒に用いて重合した結果、いずれの開始剤を用いた重合も定量的に進行し、制御された分子量かつ狭い分子量分布を有するポリ(*N,N*-ジエチルアクリルアミド) (PDEAAm) が得られた。次に、停止反応に適する停止剤を検討した結果、2-フェニルアクリル酸エステルがポリマー停止末端へ定量的に導入可能であった。これより、2-フェニルアクリル酸エステル誘導体を停止剤として重合終了後に加えることにより、水酸基、エチニル基、およびブロモ基を停止末端に有する PDEAAm が得られた。得られたポリマーの NMR および質量分析測定により、両末端への定量的な官能基導入が確認され、GTP による末端官能基化アクリルアミドポリマーの精密合成を達成した。さらに、確立した末端官能基化法およびアジド-アルキン付加環化反応を組み合わせることにより、大環状 PDEAAm および星型 PDEAAm の精密合成が可能であった。PDEAAm の一次構造が熱応答挙動に与える影響を検討する目的で、直鎖状、大環状、および星型 PDEAAm 水溶液の熱応答性評価を詳細に行い、一次構造の違いが相転移温度だけでなく、相転移速度および脱水和のしやすさに大きく影響することを明らかにした。

第 4 章では、化学的に安定なヒドロシランを潜在性開始剤に用いた新規 GTP 法によるアクリルアミドポリマーの合成法の確立を目的とした。B(C₆F₅)₃ は先に述べたように GTP を触媒し、さらに、不飽和ケトンなどとヒドロシラン間のヒドロシラン反応を触媒することも知られている。そこで、この二つの反応を同一系内でアクリルアミドに対して適応可能であれば、系内で重合開始剤であるシリルエノレートの生成が可能になると着想し、アクリルアミド、ヒドロシラン、B(C₆F₅)₃ の混合によるポリアクリルアミドの合成を検討した。種々のヒドロシランを潜在性開始剤として用いて重合を行った結果、かさ高さの比較的小さいヒドロシランを用いることでポリマーがえられ、その中でもジメチルエチルシランが最も DAAm の重合に適していることが判明した。本重合系の重合機構を NMR、質量分析、および動力学解析から考察し、ヒドロシランおよびモノマーの構造が重合制御に与える影響を明らかにした。さらに、本重合系の開始剤に極めて重合性の低い *N,N*-二置換メタクリルアミドを用いることにより、開始末端の分子設計が可能であることを見出し、新たな開始末端官能基化法を確立した。

第 5 章は本論文の総括であり、GTP を用いたアクリルアミドの重合制御法、末端官能基化法を用いた特殊構造熱応答性ポリアクリルアミドの合成および熱応答評価、ならびに開始剤合成と重合反応を同一系内で行う新規 GTP 法によるアクリルアミドポリマーの合成についてまとめた。