

精密重合によるメタクリレート系高分子の合成とその特性解析

音澤, 信行

<https://hdl.handle.net/2324/4474887>

出版情報 : 九州大学, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 音澤 信行

論 文 名 : Precise synthesis of stereoregular polymethacrylate derivatives and
evaluation of its characteristic properties

(精密重合によるメタクリレート系高分子の合成とその特性解析)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

立体規則性が制御されたポリマーは、*atactic*な構造を有するポリマーと比較して特異的な物性を示すことが知られている。モノマー、溶媒、添加剤などを適切に選択することでラジカル重合においても立体規則性を制御している例はあるが、制御の度合いはあまり高くない。一方で、アニオン重合においては、汎用モノマーであるMethyl methacrylate (MMA)を用いて精密に立体規則性が制御されたpoly MMA (PMMA)の合成例などが報告されている。しかし、重合条件に非常な低温が要求されるなど実用性に難のある手法が多く、また高極性溶媒中での重合、ポリマーブラシの合成、といった特殊な重合場での適用が困難である、など幾つかの課題がある。本研究ではアニオン重合の立体規則性制御の適用範囲を広げ、且つ物性評価を通じてその価値を検証する事を目的に研究を行った。

第二章では、濃厚ポリマーブラシの調製が達成されていない*isotactic* PMMAポリマーブラシを合成し、その構造解析を行うと共に、異なる立体規則性を有するポリマーブラシ間での表面濡れ性の相違を評価した。表面開始リビングアニオン重合により、*syndiotactic*、*isotactic*の立体規則性を有するPMMAポリマーブラシ及び、*syndiotactic* PMMAポリマーブラシと*isotactic* PMMAが相互作用したステレオコンプレックスを調整した。フリーポリマーの¹H-NMR測定、GPC測定より、調製したポリマーブラシの何れも分子量が制御され且つ高い立体規則性を有するポリマーであり、また高いグラフト密度を有する濃厚ポリマーブラシである事を確認した。これらPMMAポリマーブラシの静的、および動的接触角測定により表面特性を評価した。*isotactic* PMMAブラシは、二重らせん構造を有し、その外側にPMMAのメチルエステルのメチル基が配向している事に起因すると推定される高い水、及び油の静的接触角を示した。また、水の動的接触角の測定から*syndiotactic* PMMAポリマーブラシと*isotactic* PMMAが相互作用したステレオコンプレックスは、結晶化に起因して*syndiotactic* PMMAブラシと比較して表面の分子鎖運動性が抑制されている事が示唆された。

第三章では、立体規則性制御に寄与する溶媒として、イオン液体を用いたPMMAの重合を検討した。高温における重合条件下において、*isotactic*優位なPMMAがHMICを溶媒として使用したアニオン重合によって得られた。HMICは、溶剤と添加剤の2つの役割を果たし、且つHMICとMMAの相互作用が、*isotactic*優位な立体規則性に制御している事を確認した。MMAのカルボニル基、及びビニル基が静電相互作用を介してイミダゾリウムカチオンと相互作用すると、見かけの立体障害が増加し、立体規則性が制御されたPMMAを与えた。

また、MMAのアニオン重合の反応性を量子化学計算より見積もった。イオン液体とMMAの間には弱い相互作用エネルギーが生じているが、アルキルアルミニウムとMMA、もしくはアニオン種間との相互作用と比較して弱く、立体規則性が中程度に留まっている原因となっていると推察された。

第四章では、三章での知見を基に、イオン性モノマーを溶解可能であるイオン液体を溶媒に用いて、従来に例のない立体規則性を有する双性イオン性ポリマーを合成し、その物性を取得する事を目的に実験を行った。HMIC中で(2-Methacryloyloxy)ethyl-trimethyl-ammonium chloride (MTAC)、および3-(N-2-Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethyl)ammonatopropanesulfonate (MAPS)のアニオン重合を行い、ポリマーを得た。これは、アニオン重合法を使用してイオン性ポリマーを調製する最初の報告である。分子量とPDIは制御できないものの、PMAPSにおいては、立体規則性は高度にheterotacticに制御されていた。

また、得られたheterotactic PMAPS及びatacticのPMAPSを用いてポリマーの立体規則性が水溶液中での凝集状態、及び水との相互作用へ及ぼす影響を評価した。温度-濁度測定からは官能基の分子鎖間での相互作用の低下に起因するUCST温度の低下と、含水状態のDSC測定からは、分子鎖内の相互作用に増大に起因すると推定される吸熱プロファイルの違いが観測され、特に固定水を多く有する水和状態であると考えられる。

第五章に結論を纏めた。