

学位論文題名

Studies on Polymerization of Ethynylstyrene Derivatives
and Characterization of the Resulting Polymers
as Thermally Curable Materials

(エチニルスチレン誘導体の重合および
生成ポリマーの熱硬化性材料への応用に関する研究)

学位論文内容の要旨

架橋ポリマーは高温下や物理的応力に対する優れた安定性や骨格の化学的な性質を利用して種々の材料に用いられている。これらの中には加硫ゴム、SBRのような柔らかいエラストマーや、エポナイト、ベークライトのように堅く高弾性率を示す材料が有る。さらに、塗料、被覆、接着剤、耐熱・絶縁材料等の幅広い分野で利用されている。しかしながら、架橋ポリマーは不溶不融性のために構造解析が困難で、未だに明確ではない。また、物性に対して大きな影響を与える架橋点や架橋点間距離の制御も十分には行われていない。したがって、より高性能・高機能化した材料の必要性からも、構造の制御された架橋性ポリマーを開発していくことは極めて重要である。

本論文は、架橋点や架橋点間距離の制御を目的として反応性の官能基であるエチニル基を有するポリスチレン誘導体の合成を行った。さらに生成ポリマーの熱挙動および架橋ポリマーの粘弾性測定により、材料としての有用性の検討を行った。

本論文は7章から構成されている。

第1章は序論であり、架橋反応に関するこれまでの研究を概括し、官能基としてのエチニル基を有するポリスチレン誘導体の機能性材料への期待を述べ、本研究の目的を述べた。

第2章では、本研究に用いたエチニル基含有新規スチレンモノマーの合成法について述べた。プロモスチレンと末端アセチレン誘導体とのパラジウム触媒によるカップリング反応により15種類のモノマーを合成した。また、ハロゲン化物トリチオ化したアセチレン誘導体との求核置換反応で1種類合成した。

第3章では、エチニル基を含むスチレン誘導体のラジカル重合性について述べた。16種類のモノマーは単独および共重合いずれにおいてもゲル化無しに、側鎖にエチニル基を有する直鎖状ポリマーを与えた。また、スチレンとの共重合からモノマー反応性比および $Q-e$ 値を決定した。トリメチルシリル基でアセチレン末端を保護していたポリマーは脱保護が完全に進み、

末端エチニル基をユニット毎に有するポリマーを合成することが出来た。得られたポリマーは全て高温で硬化反応を生じ有機溶媒に不溶性な架橋ポリマーを形成した。特に、ポリ(3-エチニルスチレン)、ポリ[3-(フェニルエチニル)スチレン]、それにポリ[4-(フェニルエチニル)スチレン]は窒素および大気下いずれにおいても、スチレン骨格のポリマーとしては高耐熱性を示した。

第4章では、エチニル基を含むスチレン誘導体のカチオン重合性について述べた。第3章における $Q-e$ 値から、4-(4-トリメチルシリル-3-ブチニル)スチレン以外のエチニルスチレン誘導体は電子吸引力性モノマーでありカチオン重合性の低いことが予想された。また、炭素-炭素三重結合が重合を阻害することも同時に考えられた。しかしながら、四塩化スズを用いたカチオン単独およびスチレンとの共重合からポリマーを得ることができた。これらのモノマーの重合性は置換基の種類と位置に依存していることが分かった。得られたポリマーにはエチニル基の残存した直鎖状構造を確認したが、僅かなビニル基も同時に確認され、重合末端のモノマー芳香環への親電子付加停止が示唆された。生じたポリマーはラジカル重合で得られたポリマーと同様に高温で発熱反応を行い有機溶媒不溶ポリマーを形成した。特に、ポリ[(4-フェニルエチニル)スチレン]では分子量が低いのに関わらずラジカル重合で得られたポリマーよりも若干高い耐熱性を示した。熱による分解反応よりも架橋反応を早く生じることが出来たためと考えられる。

第5章では、エチニル基を有するスチレン誘導体のアニオンリビング重合について述べた。(2-トリメチルシリルエチニル)スチレン、4-(4-トリメチルシリル-3-ブチニル)スチレン(2)、(3,3-ジメチル-1-ブチニル)スチレン、(1-ヘキシニル)スチレン、4-(フェニルエチニル)スチレンのアニオン重合を種々の開始剤を用いて行った。生じたポリマーはモノマーと開始剤のモル比から計算した分子量と狭い分子量分布を有したリビングポリマーであった。これらのモノマーから誘導された成長末端のリビング性は第二段目の重合の定量的開始により確認した。また、パラ置換したエチニルスチレンモノマーと生じたりビングポリマーの相対反応性はスチレンやリビングポリスチレンと比較すると、モノマーは高い反応性を、リビングポリマーは低い求核性を示した。これはエチニル置換基の電子吸引力性と炭素-炭素三重結合を含む長い π 共役系による。2のアニオン重合において、 -78°C では重合完結後成長カルバニオンが徐々に失活したが、 -95°C においてはほぼ完全に失活を抑制することが出来た。

第6章では、ポリエチニルスチレンの架橋形成と架橋ポリエチニルスチレンの粘弾性について述べた。エチニルスチレンとスチレンの8/92モル%ランダムコポリマーの架橋形成をIRスペクトル分析から定量的に明らかにした。架橋したポリエチニルスチレンの粘弾性の性質は動的ヤング率の温度と振動数依存性から明らかにした。架橋したポリエチニルスチレンの緩和スペクトルは、ガラス転移領域における $-1/2$ の傾きを持つくさび型とゴム状弾性領域における終末領域のない平坦型を合わせたものであった。ストランドのセグメントのミクロブローニアン運動に対するエチニル架橋した接合点の効果も検討した。

第7章は本論文の結論であり、論文全体を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 横 田 和 明

副 査 教 授 市 川 恒 樹

副 査 教 授 宮 浦 憲 夫

副 査 助 教 授 覚 知 豊 次 (大学院地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

Studies on Polymerization of Ethynylstyrene Derivatives and Characterization of the Resulting Polymers as Thermally Curable Materials

(エチニルスチレン誘導体の重合および
生成ポリマーの熱硬化性材料への応用に関する研究)

熱硬化性ポリマーは橋かけを伴いながら高分子化して生成するポリマーである。三次元網目構造の形成により不溶不融になるため、まず成形加工のできる初期重合物（プレポリマー）をつくり、次いで熱硬化する 2 段階の重合反応が行われる。熱硬化における副生物や極性官能基の残留は材料の物性に悪影響を与えるので、適切な分子設計が必要になる。

本論文は、架橋反応で副生物を伴わない官能基、プレポリマーの生成反応に関与しない官能基および残留しても影響を生じない無極性官能基としてエチニル基に注目し、エチニル基を反応性官能基として有するスチレン誘導体のラジカルおよびイオン重合と生成ポリマーの熱硬化性についての研究の結果をまとめたものである。その主要な成果は、次の点に要約される。

1) エチニル基を有する新規なスチレン誘導体 16 種類を合成した。スチレンのハロゲン置換体と末端アセチレン化合物とのパラジウム触媒によるカップリング反応を利用して 15 種類、スチレンのハロゲン置換体とリチウム化したアセチレン化合物との求核置換反応を用いて 1 種類を合成し、いずれも新規化合物である。

2) 16 種類のエチニル基を有するスチレン誘導体はラジカル重合性があり、単独重合お

よび共重合とともに架橋反応によるゲル化を伴うことなく可溶性ポリマーが得られた。トリメチルシリル化でアセチレン末端を保護したポリマーは脱保護により末端エチニル基を有するポリスチレンへ完全に変換できた。これらポリマーは加熱により不溶不融のポリマーになり、高い耐熱性を示した。また、スチレン誘導体とスチレンとの共重合によりモノマー反応性比および $Q-e$ 値など、分子設計の基礎となるデータを得た。

3) $Q-e$ 値はエチニルスチレン誘導体が電子吸引性モノマーであり、カチオン重合の難しさを示唆したが、四塩化スズ/塩化メチレン系でカチオン重合するモノマーを多数見出した。スチレンとの共重合ではラジカル重合とはコポリマーの組成が異なり、幅広い組成のコポリマーの合成が可能となった。ポリマーはエチニル基を保持しており、加熱により不溶不融のポリマーに変換した。ラジカル重合物に比べてプレポリマーの分子量が低いにもかかわらず、熱硬化物は良好な耐熱性を示した。

4) エチニル基を有するスチレンモノマーのアニオン重合を種々の開始剤、THF 中で行い、リビング重合性を確認した。生成ポリマーはモノマーと開始剤のモル比からの計算値に一致する分子量と狭い分子量分布を示し、リビング重合の特性を有していた。リビング性を利用して、A-B および B-A 型ブロックポリマーが合成できた。さらに、このブロックポリマー生成の反応性からエチニル基の電子吸引性と炭素-炭素 π 共役性によって説明されるスチレン誘導体のアニオン重合性を評価することができた。

5) エチニルスチレンとスチレンのランダムコポリマーの架橋形成を IR 測定で定量的に解析した。さらに架橋コポリマーの特性を動的ヤング率の温度依存性と振動数依存性による粘弾性の測定によって評価した。架橋ポリマーにもかかわらずゴム弾性挙動を示し、高度に架橋したポリマーとゴム状ポリマーの中間の物性が求められる用途に適した物性の材料であることを明らかにした。

これを要するに、著者は熱硬化反応に感応する官能基として新たにエチニル基に注目し、エチニル基を有するスチレン誘導体の単独重合および共重合を行い、さらに熱硬化へと展開したものであり、高分子合成に関して有益な知見を得ており、高分子工業の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。