

学 位 論 文 題 名

Simultaneous Control of Molecular Weight and Tacticity of Poly(alkyl methacrylate)s Synthesized Using Atom Transfer Radical Polymerization

(原子移動ラジカル重合によるポリメタクリル酸誘導体の分子量および
立体構造の同時制御に関する研究)

学位論文内容の要旨

高分子材料の物理化学的特性、力学的特性は、高分子の一次構造、すなわち分子量、分子量分散度、末端基、および立体構造に大きく影響を受ける。そのため、高分子化学において、生成ポリマーの一次構造制御は非常に重要な命題であり、これまで種々の制御法が開発されている。しかし、重合可能なモノマーの多様さなどから、学術的および工業的に重要なラジカル重合では、成長ラジカルの活性の高さから生成ポリマーの高度な制御は困難とされてきた。

近年、リビングラジカル重合法の開発が進み、ラジカル重合においてもイオン重合同等の分子量の精密制御が可能な系が次々と提案されている。特に、遷移金属触媒を用いた原子移動ラジカル重合（ATRP）は、金属、配位子、開始剤、および重合溶媒の組合せにより、多様なビニルモノマーに対応できる有用な系として興味深い。しかし、より高度に分子量と立体構造の制御をラジカル重合を用いて同時に達成した例は極わずかである。

そこで、本研究では遷移金属触媒を用いたリビングラジカル重合法による、ポリメタクリル酸誘導体の分子量ならびに立体構造の同時制御と同時制御を可能する重合機構の解明、さらには得られたポリマーの立体構造と熱特性の評価を目的とした。

本論文は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、メタクリル酸メチル（MMA）の ATRP を行い、分子量、分子量分散度、ならびに立体構造について検討した。ATRP の開始系には、金属源として CuBr、配位子としてトリス（(2-ジメチルアミノ）エチル）アミン（Me₆TREN）を用いた。溶媒としてトルエン、THF、MeOH、HFIP を用いてリビング性を検討した結果、HFIP 中、低温下（-20℃ ~ -78℃）で重合を行った場合に重合が制御可能であることが明らかとなった。さらに、重合条件の最適化を検討し、仕込み比が

$[MMA]_0/[initiator]_0/[CuBr]_0/[Me_6TREN]_0 = 200:1:1:1$ 、溶媒量が HFIP:MMA=4:1 (v/v) の条件でおこなった重合は、理論直線と一致する結果が得られた。生成ポリマーの立体構造は、 ^{13}C NMR スペクトルを用いて検討した。その結果、生成ポリマーの *rr*-三連子の割合は、-20℃で重合を行った場合で 75%、-78℃で重合を行った場合で 84%であった。立体構造から見積もった成長鎖末端へのモノマー付加様式を ρ 値より判断したところ、いずれのポリマーもベルヌーイ統計にしたがっており、重合は低温下においてもラジカル重合 (ATRP) として進行していることが確認された。以上より、低温下、HFIP を溶媒とした重合を行うことでシンジオタクチシティーに富むポリメタクリル酸メチルを合成することが可能となった。

第 3 章では、1-アダマンチルメタクリレート (AdMA)、メタクリル酸エチル (EMA)、*n*-ブチルメタクリレート (*n*BMA)、*iso*-ブチルメタクリレート (*iso*BMA)、*t*-ブチルメタクリレート (*t*BMA) の異なる側鎖を持つメタクリレートの ATRP を行い、分子量と立体構造の同時制御について検討した。AdMA の ATRP では、 Me_6TREN 、2,2'-ビピリジン (bpy)、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン (HMTETA) の Cu 錯体を用い、CuBr/HMTETA 開始系がもっとも重合を制御可能な系であることを明らかにした。また、AdMA と MMA のランダム共重合も CuBr/HMTETA 開始系にて制御可能であり、分子量分散度の非常に狭い生成ポリマーを得られることを見出した ($M_w/M_n = 1.24 \sim 1.10$)。HFIP を溶媒とした各モノマーの ATRP では、温度の低下とともに、重合が制御できることが示唆された。生成ポリマーの立体構造を ^{13}C NMR スペクトルを用いて見積もったところ、全てのポリマーで *rr*-三連子の割合が増加していることが明らかとなった (EMA: *rr* = 64% ~ 81%、*n*BMA: *rr* = 63% ~ 80%、*iso*BMA: *rr* = 63% ~ 82%、*t*BMA: *rr* = 59% ~ 70%、AdMA: *rr* = 62% ~ 78%)。さらに生成ポリマーの熱特性について、TGA、DSC を用いて評価したところ、通常のフリーラジカル重合で得られたポリマーと比べ、ガラス転移温度ならびに分解温度が上昇することを明らかとした。

第 4 章では、HFIP 中での ATRP と立体制御の機構について述べた。ATRP の機構は、FD-Mass 測定を用いて解析した。その結果、CuBr/ Me_6TREN 錯体は HFIP と 1:1 で相互作用し、ドーマント-活性平衡をドーマント側に強く傾けることがわかった。立体制御の機構は、 ^{13}C NMR スペクトルを用いて解析した。各ピークのシフト値から、アルキルメタクリレートモノマーおよびポリマーのカルボニル基と HFIP との間に水素結合が形成することを明らかとし、また、この相互作用が要因となって、立体構造が制御可能となることを見出した。以上、HFIP を溶媒としたアルキルメタクリレートの低温 ATRP を行うことにより、生成ポリマーの分子量と立体構造を同時に制御できる新規な重合系を見出すことに成功した。

第 5 章は総括で、原子移動ラジカル重合によるポリメタクリル酸誘導体の分子量および立体構造の同時制御についてまとめた。

学位論文審査の要旨

主査	教授	覚知豊次
副査	教授	市川恒樹
副査	教授	宮浦憲夫
副査	教授	大熊毅

学位論文題名

Simultaneous Control of Molecular Weight and Tacticity of Poly(alkyl methacrylate)s Synthesized Using Atom Transfer Radical Polymerization

(原子移動ラジカル重合によるポリメタクリル酸誘導体の分子量および立体構造の同時制御に関する研究)

高分子材料の物理化学的特性、力学的特性は、高分子の一次構造、すなわち分子量、分子量分散度、末端基、および立体構造に大きく影響を受ける。そのため、高分子化学において、生成ポリマーの一次構造制御は非常に重要な命題であり、これまで種々の制御法が開発されている。しかし、重合可能なモノマーの多様さなどから、学術的および工業的に重要なラジカル重合では、成長ラジカルの活性の高さから生成ポリマーの高度な制御は困難とされてきた。

近年、リビングラジカル重合法の開発が進み、ラジカル重合においてもイオン重合同等の分子量の精密制御が可能な系が次々と提案されている。特に、遷移金属触媒を用いた原子移動ラジカル重合 (ATRP) は、金属、配位子、開始剤、および重合溶媒の組合せにより、多様なビニルモノマーに対応できる有用な系として興味深い。しかし、より高度に分子量と立体構造の制御をラジカル重合を用いて同時に達成した例は極わずかである。

このような背景のもと、本論文は、遷移金属触媒を用いたリビングラジカル重合法による、ポリメタクリル酸誘導体の分子量ならびに立体構造の同時制御を目的としている。

本論文は 5 章から構成されているが、その概要および評価できる成果などについて下記に述べる。

著者は、メタクリル酸メチル (MMA) の ATRP を行い、分子量、分子量分散度、ならびに立体構造について検討した。その結果、金属源として CuBr、配位子としてトリス ((2-

ジメチルアミノ)エチル)アミン (Me₆TREN)、溶媒としてヘキサフルオロアルコール (HFIP) を用いた ATRP が、低温下 (-20℃ ~ -78℃) でリビング的に進行し、シンジオタクチシティーに富む PMMA を生成することを見出した。本研究成果は、ラジカル重合を用いて PMMA の分子量ならびに立体構造の同時制御を達成した最初の例である。関連の研究がイオン重合を中心に幾つか報告されているが、本論文では汎用性の高いラジカル重合で達成できていることが独創的であり、評価に値する。

著者は、1-アダマンチルメタクリレート (AdMA)、メタクリル酸エチル (EMA)、*n*-ブチルメタクリレート (*n*BMA)、*iso*-ブチルメタクリレート (*iso*BMA)、*t*-ブチルメタクリレート (*t*BMA) の異なる側鎖を持つメタクリレートの ATRP を行い、分子量と立体構造の同時制御について検討した。これまで AdMA を精密合成した例はないが、本論文では構造が精密に制御された PAdMA の合成に成功している。また、側鎖の異なるモノマーにおいても、分子量と立体構造の同時制御を達成している。さらに、生成ポリマーの熱的性質やガラス転移温度の発現を立体構造を変化させることで制御可能にしている点は、学術のみならず工業的にも非常に有用であり、今後の関連分野の発展に大きく貢献できる。

著者は、HFIP 中での ATRP と立体制御の機構について検討している。国内外にて、重合系内での溶媒効果が多く検討される中、本論文では溶媒と錯体、溶媒とモノマー、および溶媒と生成ポリマーの関与を明確にし、ATRP の新しい動力学を確立している。

これを要するに、筆者はリビングラジカル重合法による、ポリメタクリル酸誘導体の分子量ならびに立体構造の同時制御の達成と同時制御を可能する重合機構の解明、さらには得られたポリマーの立体構造と熱特性を明らかにしている。これらの結果は、精密ラジカル重合のみならず関連分野の発展に寄与するところ大なるものがある。

よって筆者は、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。