

氏名	佐藤 浩太郎
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1975号
学位授与の日付	平成12年5月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	CATIONIC POLYMERIZATION IN AQUEOUS MEDIA WITH WATER-TOLERANT LEWIS ACIDS 水に対して安定なルイス酸による水系でのカチオン重合
論文調査委員	(主査) 教授 澤本光男 教授 山岡仁史 教授 中條善樹

論文内容の要旨

イオン重合であるカチオン重合においては、通常水などの塩基性物質は生長炭素カチオンや重合触媒であるルイス酸と副反応を起こすため、水存在下における重合は不可能であるとされてきた。本論文は、緒論および本論2編9章から構成され、カチオン重合において、水に対して安定なルイス酸に基づく開始剤系を探索し、水系でのカチオン重合およびその制御を実現した結果をまとめたものである。

緒論では、水系でのカチオン重合の研究背景・目的を明確にし、本論文の構成と概要を述べている。

第1編(第1—5章)では、ルイス酸として主に水に安定な希土類錯体を用い、開始剤としてモノマーの塩化水素付加体などと組み合わせて、水中でのカチオン重合の実現を目的としている。

第1章では、希土類ルイス酸であるイッテルビウムトリフラート [$\text{Yb}(\text{OTf})_3$; $\text{OTf}=\text{OSO}_2\text{CF}_3$] をルイス酸として用い、モノマーの塩化水素付加体と組み合わせると、イソブチルビニルエーテル (IBVE) のリビングカチオン重合が無水有機溶媒中で進行することを見出している。また、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ がリビングカチオン重合の触媒として再利用可能であることを見出している。

第2章では、多量の水存在下、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ を用いて IBVE およびパラメトキシスチレン (pMOS) の懸濁カチオン重合について検討している。モノマーとして pMOS を用いると、水中でも重合が進行し、長寿命のポリマーが得られることを見出し、種々の重合禁止剤を添加することで、この重合がカチオン重合機構で進行していることを明らかにしている。このように水に対して安定なルイス酸を用いることにより水中でもカチオン重合が進行し、重合の制御が可能であることを初めて見出している。

第3章では、開始剤として水溶性のスルホン酸を用いて、同様に水中でのカチオン重合を検討している。開始剤として水溶性のスルホン酸を用いても pMOS 重合は進行し、長寿命のポリマーを与え、とくに、疎水基や電子吸引性基を有する開始剤が有効であることを明らかにしている。

第4章では、界面活性剤を用いて乳化重合を検討している。界面活性剤存在下、塩化水素付加体と一連の希土類トリフラート [$\text{Ln}(\text{OTf})_3$; $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{etc}$] を用いて pMOS の重合を行ったところ、同様に長寿命のポリマーが得られることを示している。

第5章では、希土類トリフラート以外に水中でも安定に存在することが知られている亜鉛や銅などの金属トリフラートを活性化剤とし、塩化水素付加体を開始剤として用い、界面活性化剤存在下、同様に pMOS の乳化重合を行っている。また、トリフラートの代わりにフルオロホウ酸塩も同様に pMOS の水中での重合に有効でありこれらの金属塩の水に対する安定性を ^{19}F NMR 解析により確認している。

第2編(第6—9章)では、安定な炭素—酸素結合をルイス酸で活性化することによるカチオン重合を検討している。とくにカチオンと水が反応したときに生じる炭素—酸素結合を活性化することにより均一系での水存在下におけるリビングカ

チオン重合を実現することを目的としている。

第6章では、水に対して安定な BF_3OEt_2 を活性化剤として用い、水酸基を有する pHS を、保護基を用いることなく直接リビングカチオン重合することを検討している。開始剤としてモノマーと水の付加体であるアルコール (R-OH) を用いると重合は非常に速やかに進行し、比較的分子量分布の狭いポリマーが得られ、水存在下で保護基を用いることなく pHS のリビングカチオン重合が可能ながことが明らかとしている。

第7章では、水存在下 $\text{R-OH/BF}_3\text{OEt}_2$ による pMOS のリビングカチオン重合を検討し、ついで pHS とのランダムおよびブロック共重合により、両親媒性高分子を合成している。この開始剤系を用いると、官能基の保護および脱保護といった過程を経ることなく、pHS から直接的に両親媒性高分子（ブロックコポリマー）が合成でき、ランダム共重合においては、高分解能質量分析（MALDI-TOF-MS）から生成コポリマー中に両モノマーがほぼランダムに組み込まれていることが示されている。

第8章では、 $\text{R-OH/BF}_3\text{OEt}_2$ からなる開始剤系を用いて、汎用モノマーであるスチレンの重合を検討している。スチレンの重合においても水の添加により、分子量の制御が可能であることを示している。

第9章では、IBVE と種々のフェノール誘導体の付加体である芳香族アセタールを新たに開始剤として用い、これらの炭素-酸素結合を活性化することにより IBVE のリビングカチオン重合を無水条件下で行っている。

論文審査の結果の要旨

一般に、イオン重合であるカチオン重合においては、多量の水存在下における重合は不可能であるとされている。しかし、近年、有機溶媒が自然環境に及ぼす影響が問題となっており、もし水中でのカチオン重合が可能ならば、工業的に有用なプロセスとして意義が大きいばかりでなく、有機化学一般における炭素カチオンの化学に対しても有用な知見を与えるものと考えられる。

本論文はカチオン重合において、水に対して安定なルイス酸に基づく開始剤系の探索と開発、ならびに、これら新規開始剤系による水系でのカチオン重合とその制御に関連する一連の研究をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

1. モノマーの塩化水素付加体と組み合わせることで、水に対して安定な希土類ルイス酸が、リビングカチオン重合の活性化剤として有効であることを見出している。
2. 希土類ルイス酸を用いると、多量の水存在下でもカチオン重合が進行することを見出している。とくに、モノマーとしてスチレン誘導体を用いると長寿命のポリマーが生成し、水中でのカチオン重合の制御に成功している。
3. 水に対して安定なルイス酸として、酸素親和性の高い三フッ化ホウ素を用いると、水と炭素カチオンとの反応で生じる安定な炭素-酸素結合の活性化が可能であり、種々のスチレン誘導体のリビングカチオン重合が多量の水を含んだ有機溶媒中で可能であることを見出している。
4. 三フッ化ホウ素に基づく開始剤系を用いると、ヒドロキシスチレンのような水酸基を持つモノマーの直接リビング重合が可能であることを見出し、さらに保護基を用いることなく、両親媒性共重合体の合成に成功している。

以上、要するに本論文は、カチオン重合において、水に対して安定なルイス酸に基づく開始剤系を探索し、これら開始剤系を用いて、従来不可能とされてきた水系でのカチオン重合、およびその制御を可能とした結果をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成12年3月21日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。