

氏 名	嶋 野 安 雄
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論工博第3419号
学位授与の日付	平成11年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	2-オキサゾリン類の重合を基盤とする高分子合成

(主査)

論文調査委員 教授 小林 四郎 教授 増田 俊夫 教授 中條 善樹

論 文 内 容 の 要 旨

5員環状イミノエーテル化合物である2-オキサゾリンの重合はリビング的に進行し、生成ポリマーであるポリ(N-アシルエチレンイミン)は優れた特性を有することが知られている。本論文は、2-オキサゾリンのリビング重合を利用したポリ(N-アシルエチレンイミン)から成る新規機能性高分子の設計・合成に関する研究をまとめたものである。

本論文は8章より構成されており、第1章は緒言である。

第2章では、重合性基としてアクリル、メタクリル、スチリル基を持つポリ(N-アシルエチレンイミン)マクロモノマーの新規合成法が見いだされた。これらはオキサゾリンのリビング重合末端の停止反応を利用して合成された。アクリル及びメタクリル型マクロモノマーはリビング重合末端の直接停止、及び水と炭酸ナトリウムを用いてポリマー末端を一旦水酸基に変換後、対応する酸クロリドを用いてアシル化する方法が用いられている。スチリル型マクロモノマーはビニルベンジルオキシド及びスルフィドアニオンを停止剤に用いるリビング重合末端の直接停止により合成された。

第3章ではポリ(N-アシルエチレンイミン)鎖の両末端に官能基を有するテレケリックスの合成が行われた。水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基がそれぞれ水、アミンあるいはアンモニア、スルフィドイオン、マロン酸エステルアニオンを停止剤とするリビング重合の末端停止により導入されている。

第4章では、第3章で合成されたメタクリル及びスチリル型マクロモノマーのラジカル単独重合反応性が検討された。重合性基、ポリ(N-アシルエチレンイミン)の鎖長、及び側鎖置換基の影響が系統的に調べられた。ポリマー鎖長が長く、ポリマー側鎖置換基のアルキル鎖長が長いほど、一般に重合性が高くなる傾向がみられた。これは重合系の粘性及び生長末端周辺のセグメント密度の増大によって、二分子停止が抑制されるためと説明された。また、水中でのポリ(N-アセチルエチレンイミン)マクロモノマーの重合性はアセトニトリル中の約9~14倍であることが見いだされた。これはミセル形成によるものと考えられた。

第5章はスチリル型マクロモノマーとビニルモノマーのラジカル共重合に関するものである。ビニルモノマーとしてメタクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルメタクリラート、N,N-ジメチルアクリルアミドが用いられた。末端モデルに基づくモノマーの共重合反応性比が決定された。ポリマー鎖長が短い場合は、スチレンより高い反応性が見いだされた。また、マクロモノマーの共重合反応性は鎖長の増大と共に低下した。

第6章では、メタクリル末端マクロモノマーの官能基移動重合が検討された。重合はリビング的に進行し、その速度は温度及びマクロモノマー鎖長の影響を受けた。また、このリビング重合末端とオキサゾリンのリビング重合末端を反応させることにより、ブロック共重合体が合成された。

第7章は両末端に水酸基を有するポリ(N-アセチルエチレンイミン)を用いるポリウレタン合成に関するものである。ポリ(N-アセチルエチレンイミン)グリコールを基に、ジイソシアナートとして4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート及び1,6-ヘキサンジイソシアナート、鎖延長剤として疎水性の1,10-デカンジオール、1,10-ジアミノデカン、ドデカン

二酸ジヒドラジドを用いるプレポリマー法により、親水性-疎水性の両セグメントを持つセグメント化ポリウレタンが合成された。また、IR及び熱分析を用いてウレタンセグメント及びポリ(N-アセチルエチレンイミン)の会合状態が調べられた。

第8章ではエチレン-酢酸ビニル共重合体にトシラートあるいはプロモアセテート基を導入したものを開始剤とする2-オキサゾリンの重合により、ポリ(N-アシルエチレンイミン)をグラフト鎖とする共重合体が合成された。また、本グラフト共重合体が優れた抗血栓性を示すことが見いだされた。

論文審査の結果の要旨

2-オキサゾリン類の開環重合体であるポリ(N-アシルエチレンイミン)は機能性高分子材料として注目されている。本論文は、2-オキサゾリン類のリビング重合性とポリ(N-アシルエチレンイミン)の特性を活かした新規高分子合成に関する研究を纏めたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 2-オキサゾリン類のリビング重合を利用して、重合性基としてアクリル、メタクリル、スチリル基を持つポリ(N-アシルエチレンイミン)マクロモノマーの新規合成法が開発された。また、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基を両末端に有するポリ(N-アシルエチレンイミン)テレケリックスが合成された。
2. メタクリル及びスチリル型ポリ(N-アシルエチレンイミン)マクロモノマーのラジカル単独重合が検討され、重合性とマクロモノマーの重合度、N-アシル基の性質の相関が明らかにされた。また、メタクリル末端ポリ(N-アシルエチレンイミン)マクロモノマーの官能基移動重合がリビング的に進行することが見いだされた。
3. スチリル型ポリ(N-アシルエチレンイミン)マクロモノマーとビニルモノマーの共重合反応性比が決定された。共重合反応性が溶媒、マクロモノマーのN-アシル基の性質と重合度に支配されることが明らかとなった。
4. ポリ(N-アシルエチレンイミン)グリコールを用いることにより、ポリ(N-アシルエチレンイミン)鎖含有セグメント化ポリウレタンが合成された。また開始剤法により、ポリ(N-アシルエチレンイミン)をグラフト鎖、エチレン-酢酸ビニル共重合体を主鎖とするグラフト共重合体の合成が達成された。

以上、要するに、本論文は2-オキサゾリン類の開環重合を基盤とする高分子新素材の創製を行ったものであり、リビング重合を利用する機能性高分子の設計・合成に新たな指針を示すものである。その成果は、学術上・応用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)の学位として価値あるものと認めた。

また、平成11年1月20日、論文内容とそれに関する事項についての試問を行った結果、合格と認めた。