

氏 名	さが ね とし ひろ 相 根 敏 裕
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 2655 号
学位授与の日付	平 成 5 年 1 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	SYNTHESIS OF AMORPHOUS POLYMERS WITH RIGID MAIN-CHAIN OR PENDANT STRUCTURES BY CATIONIC POLYMERIZATION (剛直な主鎖または側鎖構造を持つ非晶性高分子のカチオン重合による合成)
論文調査委員	(主 査) 教 授 東 村 敏 延 教 授 今 西 幸 男 教 授 山 本 雅 英

論 文 内 容 の 要 旨

高分子材料の各種性質の中で、熱的性質は、成形性能および用途を考える上で重要な性質であり、熱的性質に特徴のあるポリマーの創出は高分子材料開発の大きな問題の一つである。本論文は、剛直な構造が主鎖または側鎖に導入された新規ポリマーをカチオン重合で合成し、その分子構造・分子量・分子量分布と熱的性質の関係を検討した結果をまとめたものであって、緒論および2篇8章からなっている。

緒論では、本研究の背景と結果の概要をまとめている。

第1編は、剛直でかさ高い脂環式構造を主鎖に導入し、ガラス転移温度 (T_g) が高く、しかも可溶性であるポリマーの合成を試みた結果をまとめたものである。第1章では、ノルボルナジエン (NBD) とスチレンとのカチオン共重合を、カチオン源と $C_2H_5AlCl_2$ からなる開始剤を用いて行くと、ノルトリシクレン基を主鎖に含むランダム共重合体が生成し、NBD とスチレンの組成比により、 T_g を $+100 \sim +290^\circ C$ の範囲で規制できること、およびスチレン40モル%の組成で、適度に T_g が高く ($+170^\circ C$) しかもトルエンなどの有機溶媒に可溶性のポリマーが得られることを明らかにした。

第2章は、NBD とスチレンのカチオン共重合におけるポリマー間の反応を検討し、ポリマーの架橋反応および結合反応の2種の反応が関与していること、また、モノマーが消費された後も低温で長時間重合系を放置すると、ポリマー間の結合反応で可溶性の高分子量ポリマーが得られることを見出した。

第3章では、かさ高い脂環式化合物であるテトラシクロドアセンの単独重合およびスチレンとの共重合を検討した。この系においても NBD とスチレンとのカチオン共重合と同様に、モノマー組成により T_g が $+100 \sim +260^\circ C$ のポリマーを合成できたが、モノマーの立体障害により高分子量ポリマーの生成は困難であった。

第4章では、種々の5-アルキル-2-ノルボルネンのカチオン単独重合を行ない、ノルボルネンの5位にアルキル基を導入すると、アルキル基の長さに関係なくモノマーの反応性は低下するが、ポリマーの T_g はアルキル基の長さにより $-50^\circ C$ から $+100^\circ C$ の範囲で制御できることを見出した。

第2編は、ガラス転移とは異なる熱的性質として液晶性に注目し、剛直な芳香環を側鎖に持つビニルエ

ーテルのリビングカチオン重合と生成ポリマーの液晶性について検討したものである。第5章では、オキシエチレン基をスパーサーとしビフェニル基を側鎖に持つ種々のビニルエーテルを合成し、これらモノマーがHI/I₂系開始剤によりリビングカチオン重合しうることを見出した。また、ビフェニル基のp-位にメトキシ基を導入し上記重合で得た分子量分布の狭いポリマーはサーモトロピック液晶性を示し、ネマチック相とスメクチック相が出現するのに対し、普通のカチオン重合で得た高分子量部を含む分子量分布の広いポリマーではネマチック相のみが出現することを明らかにした。

第6章では、上記の電子供与性基であるメトキシ基の代わりに、電子吸引性基であるシアノ基を導入したビフェニル基を持つビニルエーテルもHI/I₂およびHI/ZnI₂系開始剤によりリビング重合が可能であることを見出した。分子量分布が狭く分子量が2600以下のポリマーは、スメクチック相を発現する液晶性を示すのに対し、普通のカチオン重合で得た分子量分布の広いポリマーは液晶性を示さないことを明らかにした。

第7章では、ビフェニル基のp-位にエトキシ基およびヘキシルオキシ基を導入したビニルエーテルからリビング重合により分子量分布の狭いポリマーを合成し、前者はスメクチック相とネマチック相を、後者はネマチック相のみを示すことを見出した。

第8章では、側鎖にビフェニル基の代わりにナフチル基を持つビニルエーテルのポリマーをカチオン重合で合成した。このポリマーは芳香環部分の長軸に対する側鎖の幅が大きいため液晶性を示さないことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

ポリマーの熱的性質は、材料としてのポリマーの用途を決定づける最も重要な性質の一つである。本論文は、無定形ポリマーのガラス転移温度 (T_g) および液晶性を制御するため、剛直な基を主鎖あるいは側鎖に導入したポリマーをカチオン重合により合成し、その構造・分子量・分子量分布と熱的性質との関係を検討したものであって、主な成果を要約すると以下の通りである。

1. ノルボルナジエンとスチレンとを、カチオン源とC₂H₅AlCl₂からなる開始剤を用いてカチオン共重合することにより、主鎖にノルトリシクレン構造を含むランダム共重合体の合成に成功した。このポリマーはスチレンの含有率が40モル%以上では有機溶媒に可溶となること、およびポリマー間には2種の架橋反応が関与していることを明らかにした。

2. モノマー組成比を変化することにより、上記ポリマーのT_gを+100℃から+290℃の範囲で制御できることを示し、可溶性でT_gが+170℃と高く、耐熱性材料として使用できるポリマーを容易に合成できることを見出した。

3. 環に種々の置換基を持つノルボルネン誘導体とスチレンとのカチオン共重合により、ポリマーのT_gを-50℃から+280℃の範囲で制御できることを明らかにした。

4. オキシエチレン基を介してp-アルコキシビフェニルまたはp-シアノビフェニル基を持つビニルエーテルは、HI/I₂またはHI/ZnI₂系開始剤を用いるとリビングカチオン重合が可能なことを見出し、分子量分布の狭い液晶ポリマーの合成に成功した。

5. リビングカチオン重合で生成した分子量分布の狭い上記のポリマーはサーモトロピック液晶性を示し、普通のカチオン重合で得た高分子量部を含む分子量分布の広いポリマーとは液晶性が異なることを見出し、ポリマーの分子量分布が液晶性に及ぼす影響を明らかにした。

以上要するに本論文は、剛直な基を持つ新規なポリマーを合成し、ポリマーの熱的性質と構造との関係に新たな知見を与えたものであり、学術上はもとより工業上にも寄与するところが少なくない。よって本論文は京都大学博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成4年11月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果合格と認めた。