

氏 名	岩 崎 猛
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2839 号
学位授与の日付	平 成 19 年 7 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 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Free Radical and Cationic Polymerizations Using Micro Flow Systems (マイクロフローシステムを用いたラジカル重合およびカチオン重合)

論文調査委員 (主 査) 教 授 吉 田 潤 一 教 授 澤 本 光 男 教 授 前 一 廣

論 文 内 容 の 要 旨

マイクロリアクターは、数～数百マイクロメートルの微細流路を反応場として用いる流通式の反応器であり、高速混合、高効率熱交換、精密滞留時間制御といった特長を有する。加えてリアクター1本の大きさを変えずに並列数を増やすことにより（ナンバリングアップ）、生産量を増大できることから工業生産へのスケールアップ期間を大幅に短縮できる期待が持たれる。本研究では、マイクロリアクターによるラジカル重合、カチオン重合を行い、両重合反応の制御性を大きく向上できることを見出すと同時に、ナンバリングアップリアクターによるスケールアップ、安定連続運転について実証した。

第1章では、マイクロリアクターを用いたフリーラジカル重合を検討した。用いたマイクロリアクターの熱交換性能は、反応速度が既知であるアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）の分解速度を実測することによって確認し、得られた分解速度が既報値と完全に一致したことから、マイクロリアクター内部の温度が熱媒の温度を正しく反映していることが示された。ブチルアクリレートの重合の結果、バッチ法で得られるポリマーよりも顕著に分子量分布の狭いポリマーが得られた。マイクロリアクターのもつ高効率熱交換性能による重合熱の除熱の効果により重合反応の均一性が向上したためと考えられる。種々のモノマーに対する同様の評価を実施した結果、重合速度が速いモノマーほど単位時間あたりの発熱量が大きくなり、マイクロリアクターの分子量分布への効果が大きくなることを明らかにした。

第2章では、ラジカル重合用ナンバリングアップリアクターの開発を行った。ナンバリングアップによるスループット増大のためには偏流の防止が最も重要となる。流路の分岐を段階的に行うことにより偏流の発生を十分に抑制し、シングル流路と同一の結果（収率、分子量、分子量分布）を保持しながら、スケールアップできるリアクターデバイスの開発に成功した。さらに、開発したナンバリングアップリアクターを用いたパイロットプラントを製作して連続運転性能の評価を行った。その結果、リアクター圧力の増大や反応温度の変動もなく、一定の反応成績で安定した連続運転が可能であることを実証した。

第3章では、トリフルオロメタンスルホン酸を開始剤に用いるビニルエーテルのカチオン重合を実施した。カチオン重合は、非常に高速かつ高い発熱を伴う反応であり、バッチ法では分子量の制御が不可能であり、分子量分布の広いポリマーしか得られない。IMM製のマルチラミネーション型マイクロミキサーとマイクロチューブリアクターによるシステムを用い、 -25°C で重合を行ったところ、滞留時間の0.5秒以内に重合は完結しており、モノマー／重合開始剤の濃度比に対してポリマーの分子量はリニアに増加し、リビング重合となっていることが示された。マイクロリアクターによる高速混合、高効率熱交換の効果により、設定したモノマー／重合開始剤濃度を瞬時に実現し、重合熱による反応場の温度上昇が抑制され、このような精密重合が達成された。リビング重合性を有することから、二段階重合を行うことにより、ブロック共重合体の合成にも成功した。

第4章では、トリフルオロメタンスルホン酸を開始剤とするビニルエーテルのカチオン重合について、さらに実用性を高めるためにT字型マイクロミキサーを用いたシステムを検討した。その結果、T字型マイクロミキサーによっても、合流部

の内径を微小化し、かつ反応流体の流速を増加させていくことで、マルチラミネーション型マイクロミキサーと同様、リビング重合を実現できることが明らかとなった。アリルトリメチルシランによる重合のクエンチを行い、ポリマー末端の構造を確認したところ、クエンチ剤由来の末端のみが観測され、この方法からもしリビング重合性が確認された。二段階重合によるブロック共重合体の合成を種々のビニルエーテル類の組み合わせで行った。

第5章では、トリフルオロメタンスルホン酸を重合開始剤に用いたジイソプロペニルベンゼン（1,3-,および1,4-置換体）のカチオン重合をバッチ法、およびマイクロフロー法で行い、マイクロリアクターの効果の検証、およびポリインダン骨格を有するポリマーの熱物性を調べた。トリフルオロメタンスルホン酸の強い酸性度によって、硫酸等による過去の報告例よりも重合反応は高速化し、低い酸濃度でポリインダンユニット含量の高いポリマーを得ることができた。酸濃度、重合温度のポリマー組成への影響が大きい1,4-ジイソプロペニルベンゼンの重合においては、マイクロリアクターを用いることによりポリインダンユニット含量が向上した。マイクロミキサーによるモノマー濃度、酸濃度と反応場温度の均質化による効果と考えられる。ポリインダンユニット含量の高いポリマーは、従来より知られている高い耐熱性（10%分解温度450℃以上）を有すると同時に、低誘電率を示す特徴的なポリマーであることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、マイクロフローシステムを用いたラジカル重合およびカチオン重合の精密制御に関する研究をまとめたものであり、以下にその概要を記す。

- (1) マイクロフローシステムを用いてフリーラジカル重合を行うことにより、バッチ法よりも分子量分布の狭いポリマーを合成できることを明らかにした。マイクロフローシステムが高い熱交換性能を持つことを開始剤の分解速度の実測によって証明し、単位時間あたりの重合熱の発生量が多いほど、分子量分布に対する効果が顕著となることを示した。
- (2) チューブリアクター間の偏流を防止できる独自のラジカル重合用並列化マイクロリアクターデバイスを開発し、ナンバリングアップによる生産量向上が可能であることを示した。さらにパイロット装置を建設し、安定連続運転を実証した。
- (3) マクロなバッチ型反応器中では重合制御能のない超強酸を重合開始剤とするカチオン重合系を用いて、マイクロフローシステムのもつ高速混合・高効率熱交換特性により、ビニルエーテル類の高速リビング重合に成功した。また二段階重合によりブロック共重合体も合成した。
- (4) 上記のビニルエーテル類のカチオン重合に関する実用性向上について取り組み、閉塞等の懸念が小さいT字型マイクロミキサーを用いても、流速を高めることによりリビング重合が可能であることを明らかにした。さらに、工業的に扱いにくいハロゲン溶媒に替えてトルエンが重合溶媒として使用可能であること、モノマー濃度を高めることにより生産性向上が可能であることも示した。
- (5) 超強酸を重合開始剤とするジイソプロペニルベンゼンのカチオン重合を行い、高速ポリインダン合成を実現した。インダンユニット含量が重合条件の影響を受けやすい1,4-ジイソプロペニルベンゼンの重合においてマイクロフローシステムがインダンユニット含量の向上に寄与することを明らかにした。

以上、本論文は、マイクロフローシステムの特長を生かしたラジカル重合・カチオン重合の精密制御に関する基礎的研究とそれをもとにした実用化研究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）の学位論文としての価値あるものと認めた。また、平成19年5月26日、論文内容とそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。