

氏 名	かた 片 やま 山 ひろし 弘
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2072 号
学位授与の日付	平 成 13 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	SPECTROSCOPIC DIRECT ANALYSIS OF THE GROWING SPECIES IN LIVING CATIONIC POLYMERIZATION (リビングカチオン重合における生長種の分光学的直接解析)
論文調査委員	(主 査) 教 授 澤 本 光 男 教 授 増 田 俊 夫 教 授 中 條 善 樹

論 文 内 容 の 要 旨

合成高分子の高機能化のためには重合反応の精密な制御が不可欠であり、そのために重合生長種（中間体）の本質を理解することは非常に重要である。本論文は、ビニルエーテル（VE）のリビングカチオン重合において、主に分光学的手法を用いた生長種の直接解析や副反応の分析を検討した結果をまとめたものであり、緒論と本編2編6章から成っている。

緒論ではリビングカチオン重合の生長種の解析に関する研究背景・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—3章）ではイソブチル VE（IBVE）のリビングカチオン重合系におけるモデル生長末端を多核種 NMR 分光法を用いて直接的に解析し、単離困難なカチオン性重合中間体の本質解明を試みている。

第1章では、IBVE のリビングカチオン重合のモデル反応系を ^{13}C および ^1H NMR を用いて直接観測し、モデル生長末端 $[1:\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})-\text{Cl}]$ に強いルイス酸の SnCl_4 を作用させると高濃度の炭素カチオンが生成し、 α -メチン炭素の吸収は最大 227ppm (^{13}C NMR) まで低磁場側へシフトすることを明らかにしている。さらに、この系では $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 塩を添加することにより炭素カチオン生長種の生成が抑制されてリビング重合が可能となることも明らかにしている。

第2章では、 ^{19}F NMR を用い、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -IBVE 付加体/ SnCl_4 開始剤系による IBVE の重合系で生成する生長種の対アニオン (CF_3CO^-) を直接観測している。この対アニオン側からの観測によっても、 SnCl_4 の作用による炭素カチオン（および対アニオン）の生成と、 $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 塩によるイオン種の生成抑制作用によってリビング重合が可能となることを確かめている。

第3章では、対アニオンと共に生長末端の構成要素の一つであるルイス酸成分 (SnCl_4) を ^{119}Sn NMR によって直接観測している。 SnCl_4 に帰属される吸収は付加体 1 との相互作用によって高磁場側にシフトし、炭素カチオンの生成と同時に SnCl_5^- アニオンが生成することを明らかにしている。さらに、 $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ のようなより塩素アニオン供給能の高い化合物を作用させると、 SnCl_4 は定量的に SnCl_4 に変換されることから、塩存在下でのリビングカチオン重合系において炭素カチオン種の生成が抑制されるのは、添加塩と SnCl_4 の相互作用によって SnCl_5^- が比較的弱いルイス酸である SnCl_4 に変換されるためであることも明らかにしている。

第2編（第4—6章）ではマトリックス支援型レーザーイオン化飛行時間型質量分析法（MALDI-TOF-MS）による VE のリビングカチオン重合の解析を検討し、リビング重合末端の安定性と進行しうる副反応に関して考察している。

第4章では、リビングカチオン重合で得られたポリ（イソブチルビニルエーテル）[poly (IBVE)] の MALDI-TOF-MS による測定条件の最適化を検討し、マトリックス分子を 1,8-dihydroxy-9(10H)-anthracenone (dithranol) とし、トリフルオロ酢酸銀を添加した条件で、高感度・高分解能のスペクトルを得ることに成功している。さらに、MS スペクトルでは、分子量分布を構成する各分子量の分子イオンピークが重合度ごとに分離されて観測され、MALDI-TOF-MS による末端構造解析が可能なことも明らかにしている。

第5章では、 HCl -VE 付加体/ SnCl_4 / $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 開始剤系によるリビングカチオン重合系の MALDI-TOF-MS 解析を行

っている。生成ポリマーの末端構造の詳細な解析から、 -78°C では重合生長末端の寿命が十分長く保たれるが、 -15°C では、系中に不純物として存在する水により引き起こされる副反応が進行することを明らかにしている。

第6章では、 $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 塩を添加しない重合系のMALDI-TOF-MS解析を行い、強いルイス酸である SnCl_4 を単独で用いてもその量を少なくすることによって -78°C でリビング重合が進行することを明らかにしている。さらに TiCl_4 を用いた場合ではある程度高い濃度でもリビング重合が可能であるが、この場合は生成する炭素カチオン濃度が低いことも明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

合成高分子の高機能化のためには重合反応の精密な制御が不可欠であり、そのために重合生長種（中間体）の本質を理解することは非常に重要である。本論文は、ビニルエーテル（VE）のリビングカチオン重合において、主に分光学的手法を用いた生長種の直接解析や副反応の分析を検討した結果をまとめたものであり、主な成果は以下の通りである。

1. 多核種NMR分光法を用いてイソブチルビニルエーテル（IBVE）のリビングカチオン重合の生長末端の構成要素である炭素カチオン、対アニオン、ルイス酸をそれぞれ独立に直接観測し、重合生長種の性質を総合的に解析した。
2. ルイス酸の生長末端への作用によって炭素カチオン性生長種が生成することと、塩存在下のリビングカチオン重合系では、塩の作用によって炭素カチオン性生長種の生成が抑制されることを明らかにした。
3. マトリックス支援型レーザーイオン化飛行時間型質量分析法（MALDI-TOF-MS）によるIBVEポリマーの測定に成功し、生成ポリマーの詳細な末端構造解析を可能にした。
4. IBVEのリビングカチオン重合系のMALDI-TOF-MS解析によって、低温では重合生長末端の寿命が十分長く保たれることや、ルイス酸濃度を低くすれば塩を添加しなくてもリビング重合が可能であることなどを明らかにした。

以上、要するに本論文は、リビングカチオン重合における生長種の分光学的直接解析についての研究を系統的に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13年3月23日、論文内容とそれに関連した事項についての試問を行った結果、合格と認めた。