

論文内容要旨 (和文)

氏名 石垣 雄平

論文題目 クロロプレンのRAFT乳化重合によるポリマーの精密構造制御と高機能化

本研究では、クロロプレン(2-クロロ-1,3-ブタジエン)の乳化重合へのRAFT重合の適用、得られたポリマーの物性評価、及びシード重合を活用したブロック共重合体の合成を検討した。論文では、これらの成果を5章構成で論じた。

第1章では、研究の背景について述べた。クロロプレンゴムは、汎用ゴムとしてさまざまな用途に使用されており、工業的には乳化重合で製造されている。一方で、クロロプレンの重合は、「ラジカル重合性が高く、イオン重合ができない」、「単独重合性が高いため、メタクリル酸、ジクロロブタジエン、硫黄など一部のモノマーしか効率よく共重合できない」、「モノマーの入手が困難であることから精密重合に関する研究例が少ない」という現状があり、既存技術での高機能化には限界が来ている。そこで、クロロプレンの乳化重合においてRAFT重合(Reversible Addition Fragmentation Chain-transfer polymerization)を適用し、ポリマー構造を精密に制御することで、新しいポリマー開発へと繋げるべく研究を行った。

第2章では、クロロプレンのRAFT乳化重合系の確立とポリマー構造の分析結果について述べた。溶液重合で分子量分布の狭いポリマーが得られたベンジルピロールジチオカルバメートを用いて乳化重合への適用を実施し、乳化剤種や量、pHの影響を確認し、ノニオン乳化剤を用いた系で数平均分子量 $M_n=4$ 万、分子量分布 $M_w/M_n = 1.5$ のポリマーの合成を達成した。RAFT重合の適用によって、異性体比に違いは見られなかったが、低分子量成分が減少することで、結晶融解エネルギーが上昇していることをDSCにより確認した。また、クロロプレンの重合において一般的な乳化剤であるロジンを用いて、RAFT剤の乳化重合への適用性を確認した結果、疎水性の高い長鎖アルキルを持つベンジルドデシルトリチオカルボネートなどの適用は難しく、アルキル基の短いベンジルブチルトリチオカルボネートなどで良好な結果を得た。基礎的検討として、水/モノマーの分配比を確認し、水溶性がポリマーの制御に影響することを確認できた。この結果に基づき、クロロプレンの乳化重合における反応メカニズムについて仮説を立てた。

第3章では、RAFT重合適用ポリマーのゴム物性及び接着剤特性を評価するため、工業的に実用可能な分子量15万以上の範囲となるよう高分子量化を行い、標準的な配合におけるゴム物性や接着剤としたときの特性を既存のクロロプレンゴムと比較した。ゴム物性については、還元剤

氏名 石垣 雄平

を用いて末端のチオール化を行うことで、RAFT 剤由来のカルバメート末端、既存のメルカプタン末端の違いにより、架橋密度、ゴムの寿命の指標の一つである発熱性などに大きな影響を与えることがわかった。接着剤の評価では、接着剤貯蔵時の金属酸化物の凝集、沈降現象(貯蔵安定性)を改良できることがわかった。この現象についても、末端基の効果として、ポリマーと金属酸化物との相互作用を強まり、ポリマーが金属表面を覆うことで、凝集が抑制されたと考えている。

第4章では、シード重合を活用したブロック共重合について述べた。シード重合法では、まずモノマーをRAFT剤存在下で乳化重合し、高分子連鎖移動剤(macro-CTA)を含むラテックスを合成し、そこへクロロプレンを添加することによってブロック共重合体の合成することが可能と考え、検討を実施した。汎用的なスチレンでは、比較的反応性比が高いことから、クロロプレンを一括添加しても分子量分布の狭いポリマーが得られたが、クロロプレンゴムの耐寒性の改良を目的としたTgの低いn-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートでは、クロロプレンを高濃度のラテックスとして添加する必要があったものの、ブロック共重合体を合成することに成功した。CPラテックスの高濃度化には、高内相比乳化を利用し、モノマー/水の比率が20/1のラテックスを作成し、用いている。得られたポリマーに関しては、DSC、TEM、SPMなどの分析によりポリマー構造の解析を行った。また、DOSY測定によりブロック体であることを確認した。

第5章では、これまでの結果を基に、クロロプレンへのRAFT重合の適用による精密構造制御と得られたポリマーの物性について総括し、今後の展望を述べた。

様式3-2

論文内容要旨 (英文)

氏名 石垣 雄平



論文題目 RAFT mediated Polymerization of Chloroprene to Control Polymer Structure and Improve Rubber Properties

This paper discusses about reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) mediated polymerization of chloroprene (CP) and consists of five chapters.

In the first chapter, the background and the purpose of this study are described.

In the second chapter, the results of RAFT-mediated emulsion polymerization of CP and the analytical data of these polymers are presented. The first successful controlled radical polymerization of CP in an emulsion via the RAFT process using a nonionic emulsion system combined with a dithiocarbamate-type RAFT agent was demonstrated. The combination was found to be efficient in making stable emulsions and achieving the controlled polymerization of CP. The selection of suitable conditions, involving the type and quantity of emulsifier, and the pH of the system, was required to control the radical polymerization behavior and to afford a well-defined primary structure of the poly(CP)s formed by RAFT-mediated emulsion polymerization.

In the third chapter, the properties of RAFT-mediated poly(CR)s are presented. The cross-linked poly(CR) obtained from RAFT-synthesized polymer exhibited better physical properties. Further improvement of the tensile strength, elongation at break, and tear strength of the carbon-black-containing poly(CR) was also observed by the replacement of the pyrrole carbodithioate-end groups with thiol end groups. When the poly(CR)

was used as a solvent-based adhesive, RAFT-synthesized poly(CP) showed better storage stability, because the pyrrole carbodithioate-end group can be interacted with metal oxide, preventing unfavorable aggregation.

In the fourth chapter, CP-based block copolymers have been synthesized via RAFT-mediated emulsion polymerization of CP using polystyrene and polyacrylates, such as poly(*n*-butyl acrylate) and poly(2-ethylhexyl acrylate), macro-chain transfer agents (CTAs) via one-pot (in-situ), two-step process. In the presence of polystyrene macro-CTA, CP was added as a simple second monomer and the polymerization was conducted under suitable conditions to afford block copolymers. In the case of polyacrylate macro-CTAs, the addition of CP as an emulsion with small micelles was crucial to obtain targeted block copolymers.

In the fifth chapter, the above results are summarized and future prospects are proposed.

学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨

平成 30 年 8 月 6 日

理工学研究科長 殿

論文博士論文審査委員会

主査 森 秀晴
副査 川口 正剛
副査 落合 文吾
副査 松葉 豪
副査



学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	氏名 石垣 雄平		
論文題目	クロロプレンのRAFT乳化重合によるポリマーの精密構造制御と高機能化		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成30年7月25日～ 平成30年8月6日
論文公聴会	平成30年8月6日	場 所	工学部百周年記念会館セミナー室
学力確認結果	合格	学力確認年月日	平成30年8月6日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)			
<p>本学位論文は、汎用ゴムとしてさまざまな用途に使用されているクロロプレングムの精密構造制御と高機能化を目指し、クロロプレンのRAFT(reversible addition fragmentation chain transfer)乳化重合系を確立するとともに、構造制御因子と諸特性との相関を系統的に明らかにしたものである。この成果について5章構成で論じている。</p> <p>第1章では、研究の背景として、クロロプレングムの特徴や製造方法、ジエン系モノマー類の精密ラジカル重合の現状、RAFT系ラジカル重合でクロロペン系ポリマーを精密合成するメリットと性能向上に必要な分子設計を論じている。</p> <p>第2章ではクロロプレンのRAFT乳化重合の確立とポリマー構造について述べている。ジチオカルバメート型RAFT剤を用いて、乳化剤の種類や導入量、pHの影響等を確認し、ノニオン乳化剤を用いた系で精密重合を達成している。また、各種重合条件と粒子径および重合速度との相関、生成ポリマーの異性体比や結晶構造への影響について論じている。</p> <p>第3章ではRAFT重合を適用したポリマーのゴム物性及び接着剤特性について論じている。工業的に実用可能な分子量範囲となるよう高分子量化を行い、標準的な配合におけるゴム物性及び接着剤としての特性を評価している。その結果、RAFT剤由来のカルバメート末端およびチオール末端は高い反応性を有しており、架橋密度が増加しゴムとして特徴的な物性を発現することを見出した。また、接着剤としての貯蔵安定性及び接着強度への影響を明らかにしている。</p> <p>第4章ではシード重合を用いたブロック共重合体の合成と物性について述べている。アクリル系モノマーとのブロック共重合における最適な乳化系とクロロペンモノマーの添加法を確立し、ブロック共重合体の合成に成功している。また、マイクロ相分離構造と諸物性との相関を論じている。</p> <p>第5章では、クロロプレンのRAFT乳化重合によるポリマーの精密構造制御と高機能化について総括し、今後の展望について述べ本論文をまとめている。</p> <p>本研究成果は、申請者を筆頭著者とした学術論文(2報掲載済み)によってまとめられており、当該専攻の審査基準も満たしている。以上を総合的に判定し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判定した。なお本論文は、研究倫理または利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。</p>			
学力確認の結果の要旨			
<p>論文申請者は平成30年3月に課程博士単位取得満期退学しており、既に高分子科学、材料科学などの学力を有している。博士論文公聴会では、50分の口頭発表を行ったのち、25分の質疑応答を実施した。発表内容はわかりやすく整理され、実験結果に関する考察も十分になされていた。質疑応答に関しても適切に回答がなされた。これらの結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解は十分であり、博士の学位を授与するのに十分な専門知識と研究能力を有していると判断された。審査委員による審議の結果、合格と判定した。</p>			