

論文内容要旨 (和文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学講座

学生番号 02522209

氏名 張 晨曦 張印

(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目

Research on the Alternating Anionic Copolymerization Behavior of Bicyclic Bis(γ -lactone) with Epoxide and Application to Networked Polymer Synthesis without Volume Shrinkage
(双環状ビス γ -ラクトンとエポキシ類とのアニオン開環交互共重合挙動の研究及び非体積収縮性ネットワークポリマー合成への応用)

一般のビニールモノマーや環状モノマーは重合時に体積収縮を伴う。この体積収縮はポリマーの内部ひずみ、接着力の低下、クラックや空隙の発生など深刻な問題を起こし、その結果ポリマーの力学的な性質の低下を招く。材料を設計する上で、体積収縮の抑制は極めて重要である。最近 20 年来、重合時ないしは共重合時に体積収縮が少ない或いは体積膨張をする系が盛んに研究されてきた。Bailey、遠藤らはオキサビシクロ或いはオキサスピロ構造を持つモノマーを設計し、これらのモノマーはカチオン重合時に体積変化を示さない、もしくは体積膨張を示すことを見出した。以上の化合物の体積膨張の性質はそれらの重合様式が二重開環重合であることに由来していると考えられる。これらのモノマーはカチオン重合性モノマーであり、アニオン重合とラジカル重合は進行しない。カチオン重合以外の手法においても体積収縮のない重合系が設計できれば、材料設計の多様性が増すと期待できる。

そこで遠藤らは二重開環の重合様式に従うアニオン重合性モノマーとして双環状ビス γ -ラクトン類を設計した。4員環、6員環及び7員環ラクトンはアニオン或いはカチオン開環重合によって対応するポリエステルを与えるが、五員環構造の γ -ラクトン及びその誘導体は通常の条件下では開環重合性を示さないことと同様に、双環状ビス γ -ラクトン類は単独開環重合性を示さなかったが、オキシラン類との共重合反応では、アニオン開環交互共重合が進行することを明らかにした。このアニオン開環共重合は重合時に、低い体積収縮もしくは体積膨張を示し、これはアニオン重合系において、低い体積収縮を示す最初の例として報告されている。また、オキシランとして二官能オキシランを用いることもでき、この場合にも低体積収縮性が見られる。

以上の観点から、双環状 γ -ラクトンとエポキシド類とのアニオン開環交互共重合はその重合様式のみならず、体積非収縮材料合成分野においても極めてユニークで、かつ有用であると思われる。しかしながら、これまで本重合系の反応機構や副反応などについて十分な検討はなされていないことから、精密なポリマー設計に至るには課題を残している。そこで本研究はこの重合系の反応機構や起こりうる副反応を究明し、それに基づいて、新たな制御された構造を持つポリマーの合成を達成することを目的とした。

まず第一章では、本論文の研究の背景ならびに意義について述べた。

第二章では、双環状ビス(γ-ラクトン)とスチレンオキシドおよびその誘導体とのアニオン開環交互共重合におけるモノマー置換基の極性や電子密度の効果について述べた。モノマーが高濃度の場合(4 M)は、オキシランの芳香環上の置換基の電子的な効果は本重合の重合速度への影響が小さく、重合速度はスチレンオキシド誘導体の置換基の極性が大きい順に従って速くなることが分かった。

第三章では、本共重合における開始剤および溶媒効果について述べた。アミン開始剤存在下でのビス(γ-ラクトン)とオキシランの共重合では分子量分布が狭い交互共重合体が得られたものの、数平均分子量が計算値より低かった。そこでアルコール-アミン開始システムの評価を行った。開始剤としてエタノールトリエチルアミン系を用いると、トリエチルアミンのみを用いて重合を行った場合より反応が促進され、収率が向上することが分かり、本系の有効性が示された。得られた重合体の数平均分子量は極性の小さいトルエンを溶媒とした時に一番大きかった。これはトルエン中ではバックバイティングやトランスエステル化などの副反応が抑制された結果と考えられる。アルコール-アミン開始システムによる本重合の共重合体の成長末端の活性を調べるために、モノマー再添加実験を行った結果、本重合の共重合体の成長末端は活性を有することが分かった。

第四章では MALDI-TOF マススペクトルによる共重合体の解析とこれに基づく重合条件の最適化について述べた。ビス(γ-ラクトン)とオキシランとの共重合時に副反応が併発することが示唆されたことから、得られた共重合体の末端構造の詳細な解析を目的に、*t*-BuOK を開始剤に用いて得た共重合体を MALDI-TOF マススペクトルにて測定した。その結果、3種類の末端構造を持つ交互共重合体が存在することが分かった。3種類の構造はそれぞれ *t*-BuO 末端とアルコキシド末端を持つリニアポリマー、両末端カルボキシレートのリニアポリマー、および環状ポリマーである。この結果から本重合では生長反応のみならずトランスエステル化やバックバイティングなどの副反応が並発していることおよび律速段階はアルコキシドのビス(γ-ラクトン)への求核攻撃であることが初めて明らかとなった。この反応機構から、オキシランに対し、ビス(γ-ラクトン)の当量を増やすことによって、環状ポリマーの生成が抑えられることが分かった。

第五章では、双環状ビスγ-ラクトンとオキシランとのアニオン交互共重合の非体積収縮材料合成への応用を目的とした双環状ビスγ-ラクトンとトリグリシジルイソシアヌレートのアニオン共重合について述べた。仕込み比と重合条件を最適化することにより、架橋体が定量的に得られることが明らかとなった。本架橋反応でも直鎖ポリマーの合成と同様に双環状ビスγ-ラクTONの二重開環異性化とオキシランの開環が交互に進行し、側鎖にケトン構造を有するポリエステル架橋体が得られた。トリグリシジルイソシアヌレートは単独重合時に体積収縮するが、本重合ではビスγ-ラクTONの二重開環に伴う体積膨張によってこれが緩和されることが明らかとなり、ビスγ-ラクTONは架橋反応系においても、体積膨張性モノマーとして有効であることが明らかとなった。また、架橋反応に単官能オキシランであるスチレンオキシドを添加することによって、架橋密度が制御され、結果として架橋体の熱的性質を制御できることが示された。また、本アニオン開環交互共重合系において開始剤として TEA を用いると、*t*-BuOK を用いる場合より重合が速く進行し、より高い収率で架橋体が得られることが分かった。

第六章では本論文を総括し、今後の発展について述べた。

論文内容要旨 (英文)

平成 14 度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学 講座

学生番号 02522209

氏 名 張 晨曦



論文題目

Research on the Alternating Anionic Copolymerization Behavior of Bicyclic Bis(γ -lactone) with Epoxide and Application to Networked Polymer Synthesis without Volume Shrinkage

双環状ビス γ -ラクトンとエポキシ類とのアニオン開環交互共重合挙動の研究及び非体積収縮性ネットワークポリマー合成への応用

This thesis describes the alternating anionic copolymerization behavior of bicyclic bis(γ -lactone) (**1**) with epoxide. And application of the copolymerization to construction of networked polymers through no volume shrinkage.

Chapter 1 described the background and significance of the works disclose in this thesis.

Chapter 2 described electrophilicity and polarity effect of styrene oxide and its derivatives in the copolymerization with **1**.

Chapter 3 described amine-alcohol initiate system and solvent effect in the copolymerization of **1** with glycidyl phenyl ether.

Chapter 4 described investigation on the copolymers prepared in this alternating copolymerization by MALDI-TOF mass spectroscopy to determine the structure of the copolymers and the chain end groups. The MALDI-TOF mass spectroscopic study revealed the rate-determining step of the copolymerizations as the attack of alkoxide to the bis(γ -lactone).

This study also demonstrated the presence of side reactions, namely intermolecular transesterification and intramolecular back-biting reactions, which proved to occur even in the earlier stage. By taking the results to account, copolymerization with an excess amount of **1** was proved to suppress the side reactions to afford only linear alternating polymers.

Chapter 5 described application of this anionic alternating copolymerization to networked polymer synthesis without volume shrinkage. The bis(γ -lactone) **1** and triglycidyl isocyanurate were copolymerized to give rise to the cross-linked alternating copolymer. Appropriate monomer feed ratio and copolymerization conditions afford the copolymer quantitatively. Volume shrinkage that occurs in homopolymerization of triglycidyl isocyanurate was suppressed by volume expansion originates from double ring-opening polymerization of the bis(γ -lactone), proving the effectiveness as the volume expansion monomer for crosslinking copolymerization as well as for linear polymers. The addition of styrene oxide as the third component enabled control of glass transition temperature by decreasing crosslinking density.


Chapter 6 summarized the works in this thesis and disclosed the future scope of the research.


学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨


平成17年2月14日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 袁 蔚 剛 

副査 長 井 勝 利 

副査 小 野 寺 準 一 

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学 専攻

氏名 張 農 曦

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Research on the Alternating Anionic Copolymerization Behavior of Bicyclic Bis(γ -lactone) with Epoxide and Application to Networked Polymer Synthesis without Volume Shrinkage

(双環状ビス γ -ラクトンとエポキシ類とのアニオン開環交互共重合挙動の研究及び非体積収縮性ネットワークポリマー合成への応用)

3. 学位論文公聴会

開催日 平成17年2月05日

場所 山形大学工学部2号館301室

4. 審査年月日

論文審査 平成17年2月03日～平成17年2月05日

最終試験 平成17年2月03日～平成17年2月05日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1, 200字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

専攻名	物質生産工学	氏名	張 晨曦
学位論文の審査結果の要旨			
<p>第一章「結論」では、本論文の研究の背景ならびに意義について述べた。</p> <p>第二章「ビス(γ-ラクト)とオキシランのアニオン交互共重合におけるオキシランの置換基効果」では、双環状ビス(γ-ラクト)とスチレンオキシド およびその誘導体とのアニオン開環交互共重合におけるモノ置換基の極性や電子密度の効果について述べた。</p> <p>第三章「ビス(γ-ラクト)とオキシランのアニオン交互共重合における開始剤および溶媒効果」では、本共重合における開始剤および溶媒の効果について述べた。本重合系におけるアルコール-アミン開始システムの効果について評価を行い、さらにモノ再添加実験を行った結果、本重合の共重合体の成長末端は完全ではないものの活性を維持することが分かった。</p> <p>第四章「ビス(γ-ラクト)とオキシランとの共重合体の MALDI-TOF マススペクトルによる解析」では、MALDI-TOF マススペクトルによる共重合体の解析とこれに基づく重合条件の最適化について述べた。共重合体を MALDI-TOF マススペクトルにて測定した結果、3 種類の末端構造を持つ交互共重合体が存在することが分かった。この結果から本重合では生長反応のみならずトランスエステル化やバックイテリングなどの副反応が並発していること、および律速段階はアルコキシドによるビス(γ-ラクト)の開環反応であることが初めて明らかとなった。この反応機構から、オキシランに対して、ビス(γ-ラクト)が過剰に存在する条件で重合を行うことによって、生成反応の選択性が向上し、環状ポリマーの生成が抑えられることが分かった。</p> <p>第五章「双環状ビスγ-ラクトンとトリグリシジルイソシアヌレートとの架橋反応および架橋体の性質」では、双環状ビスγ-ラクトンとオキシランとのアニオン交互共重合の非体積収縮材料合成への応用を目的とした双環状ビスγ-ラクトンとトリグリシジルイソシアヌレートのアニオン共重合について述べた。グリシジルイソシアヌレートは単独重合時に体積収縮するが、本重合ではビスγ-ラクトンの二重開環に伴う体積膨張によってこれが緩和されることが明らかとなり、ビスγ-ラクトンは架橋反応系においても、体積膨張性モノマーとして有効であることが明らかとなった。また、架橋反応に単官能オキシランであるスチレンオキシドを添加することによって、架橋密度が制御され、結果として架橋体の熱的性質を制御できることが示された。</p> <p>博士論文は以上の内容を有することから、合格の基準を満たすと判断する。</p> <p>平成16年に投稿論文1報が発表され、現在もう1報が印刷中である。</p> <p>以上の審査結果から、張晨曦は博士課程修了に達すると判断し、合格とする。</p>			

最終試験の結果の要旨

公聴会の発表内容に関する審査員の口頭質問を最終試験として実施した。審査員の研究内容に関する種々の質疑に対し、妥当な回答が出来たことから、最終試験を合格とする。博士課程の三年間、本人は専門分野、研究能力や語学力などの面において、多くの知識を修得し、これらを投稿論文2報、学会発表3回、および博士論文という形で実を結び、博士修了の基準を満たすと判断する。