

論文内容要旨 (和文)

平成15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 03522202
氏名 久米 誠



(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：重合時に非収縮性を示すモノマーを基盤とする
ネットワークポリマーの設計と合成

これまでに多くの高分子材料に関する研究、開発が行われているが、これらの高分子材料はその重合または硬化時に体積収縮を示すことが知られている。この体積収縮が硬化物の変形、クラック等の原因の一つであるため、この体積収縮を低減するために様々な検討がなされているが未だ完全に解決するに至っていない。この課題を解決する一つとしてスピロオルトエステル(SOE)、スピロオルトカーボナート(SOC)、ビスクロオルトエステル(BOE)化合物などの双環状化合物の二重開環重合時の非収縮性が期待されている。この非収縮性を示す双環状化合物を基盤として、これらの化合物を活用した共重合体の合成、さらにネットワークポリマーへと応用展開し、その硬化、架橋反応時の体積変化について詳細に検討した。

非収縮性材料の反応時の体積変化を見積もるために比重変化を測定しているが、従来の重合時の体積変化の測定方法は、湿式法である密度勾配管法により比重測定してきた。モノマー、(共)重合体、架橋体の各々の比重から重合(架橋)反応前後の体積変化を求めている。この密度勾配管法は、試料中に、加水分解や水和などの水と反応可能な部位が存在すると、測定中に水との反応に起因する比重変化が起こりうるために誤差を含む可能性が高くなってしまふ。本論文で用いた SOE、SOC、ならびに BOE 化合物も加水分解してしまふ可能性があり、特に第四章、第五章で検討したヒドロキシ基を有する BOE 化合物は密度勾配管中にサンプルを投入すると速やかに加水分解してしまふ、この測定方法では比重測定が困難であった。これに対して近年の測定機器の発達に伴い、不活性ガスを用いた乾式比重計が市販されるようになった。これは全自動型のガス置換式密度計で校正した容積中のヘリウムの圧力変化を測定して容積を測定する方式をとっている。この乾式比重計を用いることにより、加水分解などの影響を受けることなく試料の比重測定が可能となる。このことから SOE、SOC、ならびに BOE 化合物の比重測定に適しており、本研究ではこの乾式比重測定を用い、精度よく重合・架橋反応時の体積変化を見積もり詳細に検討した。

本論文は、二重開環重合性を示す官能基を利用した非収縮性ネットワークポリマーの構築について述べたものである。第二章、第三章では、SOE、SOC 化合物のネットワークポリマーへの応用を見据えてラジカル重合性基を有する SOE および SOC 化合物に着目し、これらの化合物と汎用のラジカル重合性モノマーとの共重合による二重開環重合性部位を持つ高分子の合成と架橋反応、ならびに本架橋反応時の体積変化挙動について述べた。第二章では、側鎖に SOE 構造を有する共重合体を合成し、カチオン重合開

始剤の作用により架橋体を合成した。この架橋反応時の体積変化を比重変化により求めたところ、すべての共重合体において共重合体成分、組成比に関わらずほとんど体積変化を示すことなく架橋反応することが示された。さらに SOE 構造の体積非収縮性が溶液中だけでなく固相状態でも確かめられた。第三章では、側鎖に SOC 構造を有する共重合体の場合は、SOC 構造の二重開環重合時の体積膨張性により、架橋反応時に体積収縮の低減、あるいは体積膨張を示すことが示された。

第四章、および第五章では、体積収縮を伴わないネットワークポリマーを合成する他の手法として、架橋反応性基を有する BOE 化合物の重合によるネットワークポリマーの合成についても詳細に検討を行い、重合・架橋反応挙動とその際の体積変化について述べた。ヒドロキシ基を有する BOE 化合物にカチオン重合開始剤を作用させることで二重開環重合し可溶性ポリマーを与えた。この反応温度を高くすることで、可溶ポリマーのみならず架橋ポリマーも合成可能であり、この重合時に体積非収縮性を示すことが見出された。第五章では、この BOE 化合物をエポキシ化合物とカチオン共重合させることで可溶性ポリマー、および架橋ポリマーも合成できることを示した。この際の体積変化は BOE 化合物を用いることでエポキシ化合物の重合時の体積収縮を低減可能であることを示した。

以上のように、本論文ではこれらの非収縮性材料を基にしたネットワークポリマーの合成、ならびに合成時の体積変化について詳細に検討したものであり、実用的な応用の観点からも非常に興味深く、今後の新しい非収縮性硬化システムの構築への展望を開くことを目的とするものである。

論文内容要旨 (英文)

平成15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 03522202

氏名 久米 誠



論文題目: Synthesis of Network Polymers Based on No Volume Shrinkable Monomers
with Double Ring-Opening Polymerization

Many efforts have been made to reduce the shrinkage upon polymerization in fabricating of industrial materials such as precision coatings, strain free composites, adhesives, and dental fillings. For example, use of thermoplastic polymers, addition of fillers, and curing at low processing temperature have been attempted, although these methods are not substantial enough because of the inherent shrinkage during typical polymerizations. One of the desirable solutions for this problem is the polymerization of monomers that show nearly zero shrinkage or expansion, including spiro orthoesters [SOE], spiro orthocarbonates [SOC], and bicyclic orthoesters [BOE] derivatives.

For the application of the SOE and SOC structure to curing materials without volume shrinkage, SOE or SOC derivatives containing radically polymerizable group are expected to be effective monomers that can introduce SOE or SOC moieties into various copolymer backbones via radical copolymerization with common radically polymerizable monomers. As expected, these copolymers bearing SOE or SOC moieties can be crosslinked without significant shrinkages or expansions. Accordingly, the cationic ring-opening polymerization of a BOE derivative having hydroxy group (BOE-OH) may afford both soluble and crosslinked polyethers. BOE-OH gave rise to a THF soluble polyether by cationic ring-opening polymerization at 80-130 °C. By contrast, its polymerization at higher temperature gave a soluble poly(BOE-OH) and insoluble product originated from the crosslinking reaction by the dehydration of methylol group in the side chain of poly(BOE-OH). This finding indicates that BOE-OH is a unique monomer providing crosslinking group into the polymers and decreasing the volume shrinkage in cationic copolymerization.

The volume changes have been evaluated by the density gradient tube method, although this method implies a substantial error originating from the hydrolysis of water-sensitive groups including SOE, SOC, and SOE derivatives. In contrast, micromeritics gas pycnometers have enabled the facile density measurements of trace amounts of dry samples. Accordingly, we investigated the volume change behavior in the cationic crosslinking of the copolymers bearing SOE or SOC moieties in the side chain and cationic polymerization and crosslinking of

BOE-OH, using the micromeritics gas pycnometer.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成18年 8月25日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

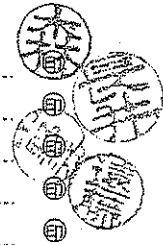
主査 森 秀晴

副査 長井 勝利

副査 小野寺 準一

副査 遠藤 剛

副査



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 久米 誠

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

重合時に非収縮性を示すモノマーを基盤とする
ネットワークポリマーの設計と合成

3. 学位論文公聴会

開催日 平成18年 7月26日
場 所 VBL セミナーホール

4. 審査年月日

論文審査 平成18年 7月26日 ~ 平成18年 7月29日
最終試験 平成18年 8月 1日 ~ 平成18年 8月 4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

別紙

専攻名	物質生産工学	氏名	久米 誠
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本学位論文は重合時に非収縮性を示す双環状化合物を基盤として、これらの化合物を活用した共重合体の合成、さらにネットワークポリマーへと応用展開し、その硬化、架橋反応時の体積変化について詳細に検討したものである。第二章、第三章は、SOE、SOC化合物のネットワークポリマーへの応用を踏まえてラジカル重合性基を有するSOEおよびSOC化合物を合成し、これらの化合物と汎用モノマーとのラジカル共重合による二重開環重合性部位を持つ高分子の合成と架橋反応、ならびに架橋反応時の体積変化挙動について述べたものである。第二章では、側鎖にSOE構造を有する共重合体を合成し、カチオン重合開始剤の作用により架橋体を合成している。この架橋反応時の体積変化を見積もると、すべての共重合体において共重合体成分、組成比に関わらずほとんど体積変化を示すことなく架橋反応することが示され、さらにこの体積非収縮性が溶液中だけでなく固相状態でも認められた。また第三章では、側鎖にSOC構造を有する共重合体を合成し、SOC構造の二重開環重合時の体積膨張性により、架橋反応時に体積収縮の低減、あるいは体積膨張を示すことが見出されている。これらの章では合成ならびに重合、架橋反応さらに体積変化についても詳細に検討されており有用な知見、考察が得られている。第四章、および第五章では、体積非収縮性を示すネットワークポリマーを合成する別法として、架橋反応性基を有するBOE化合物の重合によるネットワークポリマーの合成についても詳細に検討を行い、重合・架橋反応挙動とその際の体積変化について検討している。ヒドロキシ基を有するBOE化合物にカチオン重合開始剤を作用させることで可溶性ポリマーのみならず架橋体が合成可能であり、この際に体積低収縮性を示すことが見出された。第五章では、このBOE化合物をエポキシ化合物とカチオン共重合させることで可溶性ポリマー、および架橋体も合成できることを示し、この際の体積変化はBOE化合物を用いることでエポキシ化合物の重合時の体積収縮を低減可能であることを見出している。このことは工業的な応用展開の可能性の一端を示しており、学術のみならず工業的にも興味深い知見である。第六章として、これらの非収縮性材料を基にしたネットワークポリマーの合成、ならびに重合、架橋時の体積変化について総括し、今後の新しい非収縮性硬化システムの構築への展望を開くことを目的としたものである。また、上記の研究内容について4報の学術論文の投稿（内3報が外国雑誌）、1件の特許出願もなされており、外部発表も十分なされている。</p> <p>本学位論文における硬化時の体積変化に関する知見は、高分子材料の設計・開発の上で大変有用である。また、体積非収縮性とどまらず、体積膨張性を示す高分子材料は実用的な観点から非常に興味深い知見である。本学位論文はこれらについて十分な検討、有用な知見を有していることから、博士論文として十分な価値が認められるとして合格と認定する。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験として学位論文を基にして口頭試問を実施した。試問内容としては、学位論文で述べている内容のみならず、モノマー合成の基になる有機合成や、高分子合成の基礎的知識と内容、また、ネットワークポリマーの特徴や有用性、さらに非収縮性材料の有用性などをもとに実施した。その結果、十分な学術的な知識、知見を有しており、非収縮性材料の意義、今後の展望に対する意見も有していることから、課程博士として十分な資質が認められるとして合格と認定する。</p>			