

平成25年度

博士學位論文

内容の要旨

および

審査結果の要旨

近畿大学大学院  
産業技術研究科

課程修了

# 学位論文審査結果の報告書

氏 名 宮田 高浩

---

生 年 月 日 (昭和) 平成 6 0 年 6 月 2 3 日

本 籍 (国籍) 日 本

---

学位の種類 博 士 ( 工 学 )

学位記番号 産 第42号

学位授与の条件 学位規程第 5 条該当  
(博士の学位)

論 文 題 目

---


環状構造を持つ新規スチレン系モノマーの合成と

---

機能性ポリマー材料への展開

---

審 査 委 員

(主 査) 西田 哲明 


---

(副主査) 藤井 政幸 

---

(副主査) 河津 博文 

---

(副 査) 

---

(副 査) 

---

## 論文内容の要旨

本論文は、環状構造を持つ新規スチレン系モノマーを合成し、その重合と生成ポリマーの反応性を検討することで機能性高分子材料の開発を目指した研究を記述したものである。汎用樹脂の一種であるポリスチレンの機能化を目的として工業的に安価かつ容易に入手可能な 4クロロメチルスチレンから誘導される 4ビニルベンジルグリシジルエーテル (VBGE) を出発物質として五員環カーボナート、五員環ジチオカーボナートならびにスピロオルトエステル (SOE)などの環状構造を持つスチレン系モノマーを合成し、得られたモノマーのラジカル重合挙動について検討した。また、ポリマーの側鎖環状構造部位の開環反応を利用してポリマーの化学修飾ならびに架橋反応を詳細に検討することによって機能性材料としての応用を図った。

第1章・序論では、汎用樹脂としてのポリスチレンとその機能化の意義について述べた。また、機能性材料の創出における戦略、具体的には環状機能団の導入、重合法、架橋について包括的に概要を述べた。

第2章では、五員環カーボナート構造を持つスチレン系モノマーVBCEの合成とラジカル重合について記述した。エポキシ基を持つスチレン誘導體 VBGE に、リチウムブロミドを触媒として用いて常圧の二酸化炭素を反応させることにより、VBCEを定量的に合成できることが明らかとなった。合成した VBCE は *N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド (DMSO)などの高極性溶媒中でラジカル重合を行うことで、高収率で高分子量のポリマー polyVBCE が得られた。また、VBGEをラジカル重合することで得られる polyVBGE に高分子反応によって二酸化炭素を反応させることでも polyVBCE を合成できることが明らかとなった。合成した polyVBCE は側鎖に五員環カーボナート構造を持つことから、高誘電率、高屈折率性の高分子材料、光学材料、レジスト材料などのへの応用が期待できる。

第3章では、五員環ジチオカーボナート構造を持つスチレン系モノマーVBTEの合成とラジカル重合について記述した。VBGEに、リチウムブロミドを触媒として用いて常温常圧で二硫化炭素を反応させることにより、VBTEを定量的に合成できることが明らかとなった。VBTEをDMSO溶液中でラジカル重合することで高極性溶媒に対して可溶性ポリマー polyVBTE が得られた。また、polyVBGEに高分子反応によって二硫化炭素を反応させることでも polyVBTE を合成できた。得られた polyVBTE は側鎖に五員環ジチオカーボナート構造を持つことから、上記の polyVBCE と同様に高誘電率、高屈折率性の高分子材料、光学材料、レジスト材料などのへの応用が期待できる。

第4章では、2章、3章で合成した側鎖に五員環カーボナート、あるいは五員環ジチオカーボナート構造を持つポリスチレン polyVBCE、polyVBTE とモノアミンとの反応によるポリウレタンの合成について記述した。さらにジアミンを用いた架橋反応によるネットワークポリマーの合成についても記述した。polyVBCEの溶液にモノアミンを加えて加熱することで開環付加反応が進行しヒドロキシウレタン構造を持つポリマーが得られた。この知見をもとに、polyVBCE とジアミンの反応を検討したところ、架橋反応が進行しネットワークポリマーが得られることがわかった。また、polyVBTE とモノアミンの開環付加反応は室温で進行しメルカプトチオウレタン構

造を持つポリマーが得られることが明らかとなった。さらに polyVBTE の溶液にジアミンを添加した系では室温で非常に速やかに架橋反応が進行し、対応するネットワークポリマーが得られた。

第 5 章では、SOE 構造を持つスチレン系モノマーの合成、重合ならびに架橋反応について述べた。VBGE に  $\gamma$ -ブチロラクトンおよび  $\epsilon$ -カプロラクトンを作用させ、SOE 構造を持つスチレン系モノマーが得られた。得られたモノマーは SOE 構造を保持したまま、ラジカル重合を行うことができ、また、スチレンと容易に共重合できることが明らかとなった。SOE は、二重開環させると、体積が膨張する特徴を持つことから、これらのホモポリマーならびにコポリマーの架橋反応では体積の膨張もしくはわずかな収縮のみが観測された。またコポリマー中の SOE の割合により架橋時の体積収縮率が、変化することが明らかとなった。これらの結果から、SOE 構造を導入することで、ポリスチレンの架橋時においてしばしば問題となる体積収縮を低減することが可能であると結論した。

第 6 章では本論文で合成した環状機能団を持つモノマーの精密ラジカル重合について記述した。合成した 2-シアノ-2-プロピルジチオベンゾエートを可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合における連鎖移動剤として用いて、ラジカル重合を行ったところ、五員環カーボナートおよび SOE 構造を持ったスチレン系モノマーの重合時における分子量制御ができることがわかった。また、RAFT 重合により得られたポリスチレンをマクロ開始剤とし上記のモノマーを加えラジカル重合することでジブロックコポリマーが得られることがわかった。

第 7 章・総括では、本研究全体の成果をまとめた。

以上のように、本研究ではエポキシ基を持つスチレン誘導体 VBGE から種々の環状構造を持つモノマーを合成し、その重合および化学変換反応の検討を行った。その結果、これらの環状構造の官能基を持つポリマーが高性能・高機能性の新規材料として期待できることが明らかとなった。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、環状構造を持つ新規スチレン系モノマーを合成し、その重合と生成ポリマーの反応性を検討することで機能性高分子材料の開発を目指した研究を記述したものである。汎用樹脂の一種であるポリスチレンの機能化を目的として工業的に安価かつ容易に入手可能な4-クロロメチルスチレンから誘導される4-ビニルベンジルグリシジルエーテル (VBGE) を出発物質として五員環カーボナート、五員環ジチオカーボナートならびにスピロオルトエステル (SOE) などの環状構造を持つスチレン系モノマーを合成し、それらのラジカル重合挙動について検討した。また、ポリマーの側鎖環状構造部位の開環反応を利用してポリマーの化学修飾と架橋反応を詳細に検討することによって機能性材料としての応用を図った。以下に各章の概要を示す。

第1章で宮田君は、汎用樹脂としてのポリスチレンとその機能化の意義について述べ、機能性材料の創出における戦略、具体的には環状機能団の導入、重合法、架橋について包括的に概要を述べている。第2章では、五員環カーボナート構造を持つスチレン系モノマーVBCEの合成とラジカル重合について記述している。エポキシ基を持つスチレン誘导体VBGEに、リチウムブロミドを触媒として用いて常圧の二酸化炭素を反応させることにより、VBCEを定量的に合成できることを紹介している。合成したVBCEはN,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド (DMSO) などの高極性溶媒中でラジカル重合を行うことで、高収率で高分子量のポリマーpolyVBCEが得られた。また、VBGEをラジカル重合することで得られるpolyVBGEに高分子反応によって二酸化炭素を反応させることでもpolyVBCEを合成できることを明らかにした。合成したpolyVBCEは側鎖に五員環カーボナート構造を持つことから、高誘電率、高屈折率性の高分子材料、光学材料、レジスト材料などのへの応用が期待できる。第3章では、五員環ジチオカーボナート構造を持つスチレン系モノマーVBTEの合成とラジカル重合について記述している。VBGEに、リチウムブロミドを触媒として用いて常温常圧で二硫化炭素を反応させることにより、VBTEを定量的に合成できることを紹介している。VBTEをDMSO溶液中でラジカル重合することで高極性溶媒に対して可溶性ポリマーpolyVBTEが得られた。また、polyVBGEに高分子反応によって二硫化炭素を反応させることでもpolyVBTEを合成できた。polyVBTEは側鎖に五員環ジチオカーボナート構造を持つことから、上記polyVBCEと同様に高誘電率、高屈折率性の高分子材料、光学材料、レジスト材料などのへの応用が期待できる。第4章では、側鎖に五員環カーボナートあるいは五員環ジチオカーボナート構造を持つポリスチレンpolyVBCE、polyVBTEとモノアミンとの反応によりポリウレタンを合成することについて記述している。さらにジアミンを用いた架橋反応によるネットワークポリマーの合成についても記述した。polyVBCEの溶液にモノアミンを加えて加熱することで開環付加反応が進行し、ヒドロキシウレタン構造を持つポリマーが得られた。これをもとに、polyVBCEとジアミンの反応を検討したところ、架橋反応が進行しネットワークポリマーが得られることを明らかにした。また、polyVBTEとモノアミンの開環付加反応は室温で進行し、メルカプトチオウレタン構造を持つポリマーが得られることが明らかとなった。

またpolyVBTEの溶液にジアミンを添加した系では室温で非常に速やかに架橋反応が進行し、対応するネットワークポリマーが得られた。第5章では、SOE構造を持つスチレン系モノマーの合成、重合ならびに架橋反応について述べている。VBGEに $\gamma$ -ブチロラクトンおよび $\gamma$ -カプロラクトンを作用させ、SOE構造を持つスチレン系モノマーが得られた。得られたモノマーはSOE構造を保持したまま、ラジカル重合を行うことができ、スチレンと容易に共重合できることが明らかとなった。SOEは、二重開環させると、体積が膨張する特徴を持つことから、これらのホモポリマーならびにコポリマーの架橋反応では体積の膨張もしくはわずかな収縮のみが観測された。またコポリマー中のSOEの割合により架橋時の体積収縮率が、変化することが明らかとなったことから、SOE構造を導入することで、ポリスチレンの架橋時において問題となる体積収縮を低減することが可能であると結論した。第6章では本研究で合成した環状機能団を持つモノマーの精密ラジカル重合について記述した。合成した2-シアノ-2-プロピルジチオベンゾエートを可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合における連鎖移動剤として用いて、ラジカル重合を行ったところ、五員環カーボナートおよびSOE構造を持ったスチレン系モノマーの重合時における分子量制御が可能となった。また、RAFT重合により得られたポリスチレンをマクロ開始剤とし、上記のモノマーを加えてラジカル重合することでジブロックコポリマーが得られている。

以上述べたように、本論文ではエポキシ基を持つスチレン誘導体VBGEから「種々の環状構造を持つモノマー」を合成し、その重合および化学変換反応の検討を行った。その結果、これらの環状構造の官能基を持つポリマーが、高性能・高機能性の新規材料として期待できることが明らかとなった。

本論文の成果は、海外の査読付き学術論文誌 (3編)、国内学会 (5件)、特許出願2件として発表されており、それらは大いに評価に値するものである。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文に値すると判断する。