

氏名	おおの しげき <b>大野 重樹</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学位記番号	博乙第 174 号
学位授与の日付	平成 21 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	<b>Synthesis of Well-defined Graft and Star Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization</b> (原子移動ラジカル重合による構造制御されたグラフトおよびスターポリマーの合成)
審査委員	(主査)教授 木村良晴 教授 宮本真敏 教授 篠田雅彦 准教授 青木隆史

### 論文内容の要旨

構造が制御されたブロック、グラフト、ブランチ、スター、ハイパー・ブランチポリマーは、その特異的な構造と特性から、学術的にも産業的にも注目されている。例えば、多分岐のグラフトおよびスターポリマーは、同一の分子量を有する直鎖状ポリマーより一般的に低粘度を示し、その製造だけでなく配合上でも有利となる。このようなグラフトおよびスターポリマーの構造制御は、リビング重合により可能となる。ラジカル重合は最も簡易な重合法であるため産業的にも広く使用されているが、ラジカル重合はイオン重合と異なり停止反応が起こりやすく、その制御／リビングラジカル重合(CRP)の実現は困難であった。最近では、いくつかの CRP が開発されるようになり、高分子化学における長年の夢が実現するようになった。特に、原子移動ラジカル重合(ATRP) は、末端ハロゲンと遷移金属錯体の繰り返し反応により重合が進行するが、比較的低温で重合できること、多くの汎用モノマーの重合ができることから、最も有力な CRP 法として注目されている。ATRP で最もよく使用される触媒系は、ハロゲン化銅(I) と窒素系配位子からなる銅錯体であり、これを利用した ATRP はグラフトおよびスターポリマーの合成法として最も有効な手法となり得る。本研究は、この銅錯体による ATRP を用いて、構造の制御されたグラフトポリマーおよびスターポリマーの合成を検討するとともに、これらのポリマーの構造－物性相関を明らかにすることを目的としている。

グラフトポリマーの構造の違いが物性に与える影響をより良く把握するためには、構造因子(例えば主鎖・側鎖の長さ、グラフト密度および分布など)を系統的に変化させた一連のグラフトポリマーが必要となる。またグラフトおよびスターポリマーの更なる応用展開を図るためにには、これらのポリマーの効率的な合成法の開発および機能化が強く望まれる。本論文では、ATRP により、①種々の分子量を有するマクロモノマー(MM)を用いた一連の異分岐型グラフトポリマーの合成、②分子量分布の狭いスターポリマーの効率的な合成法の開発、③MM またはマクロイニシエータ(MI)を用いた両親媒性グラフトポリマーおよび末端反応性スターポリマーの合成についてまとめている。その内容は、研究の位置づけを述べた序章と次の 4 章からなる。

第1章では、まず上記①に関連して、ATRPにより重合度の異なる2種のポリ(アクリル酸n-ブチル)をMM(アクリロイル末端基)として合成した。続いて、これらのMMをATRPにより単独重合を行ない、分子量分布の狭い密なグラフト構造を有するポリマーの合成を検討したが、その重合度は低くなかった。このようにMMの重合度が限定的となった理由は、重合が進行するにつれて重合活性末端付近の立体障害が増大するためと考えられる。MMとアクリル酸n-ブチル(nBA)の共重合においては、MMの反応性はその分子量に関わらず、nBAとほぼ同程度であった。この“グラフティングースルー”ATRP法により、主鎖長、側鎖長、およびグラフト密度の異なる種々のグラフトポリマーが得られた。また、おたまじやくし型、ダンベル型グラフトポリマーも同様に合成した。

第2章では、上記③に関連して、おたまじやくし型の両親媒性ブロックグラフトポリマーを合成した。まず、ポリスチレンMI(PS-Br)をATRPにより合成し、続いてこのPS-Brとポリ(アクリル酸t-ブチル)(PtBA-MA)のMM(メタクリロイル末端基)の重合を“グラフティングースルー”ATRP法で行なうことにより、PS-*b*-P(PtBA-MA)を合成した。その後、アクリル酸t-ブチル(t-BA)単位をアクリル酸(AA)単位に加水分解することにより、おたまじやくし型の両親媒性ブロックグラフトポリマーPS-*b*-P(PAA-MA)を得た。この両親媒性ブロックグラフトポリマーは水中でミセルを形成したが、その臨界ミセル濃度が $4.26 \times 10^{-8}$  g/mLと非常に低濃度となること、また、溶液がpH応答性を示すことを確認した。

第3章では、上記②に関連して、高分子量でかつ狭い分子量分布を有するスターポリマーの効率的な新規合成法を検討した。具体的には、低分子量開始剤存在下、ATRP法によりMMとジビニル化合物を共重合することにより、分子量分布の狭いスターポリマーが高収率で得られることを確認した。従来法ではMIにジビニル化合物を反応させてスターポリマーの合成が行なわれていたが、この手法(MI法)で得られるスターポリマーの分子量分布は広くなる傾向にあった。スターポリマーの生成時には、(i)スターポリマーと直鎖ポリマーとの反応と(ii)スターポリマー同士の反応の2つが進行し、後者が分子量分布を広げる原因と考えられる。従来使用されていたMI法に替えて、MMの重合法を採用することにより、MMと開始剤の比率を自由にかえることができるため、開始剤の比率を低減しながら(ii)を抑制して、スターポリマー中の開始点の数を減少させることができとなり、分子量分布の狭いスターポリマーが高収率で合成できるようになった。

第4章では、上記③に関連して、水酸基を末端に有するスターポリマーのエステル化反応を行なうことにより、メタクリロイル基を末端に有するスターポリマーを合成した。水酸基に対する塩化メタクリロイルの使用量を変化させることにより、末端メタクリロイル基の導入量を制御することができた。加熱あるいはUV照射により、末端メタクリロイル基含有スターポリマーは分子間あるいは分子内で架橋反応を生ずるが、架橋反応時のスターポリマーの溶液濃度に依存して架橋度を制御できることが分かった。

## 論文審査の結果の要旨

申請者は、平成9年に京都大学大学院・工学研究科・物質エネルギー化学専攻・博士前期課程を修了後、鐘淵化学株式会社(現 株式会社カネカ)入社し、研究員として勤務してきた。平成

16年10月から平成18年10月までの約2年間、米国、カーネギーメロン大学・化学科に派遣され、Professor K. Matyjaszewski の指導のもとで ATRP の研究に従事し、帰国後もその研究を続けた。このような活動の中で、ATRP を用いた分子設計、反応設計に関する研究を推進し、構造制御されたグラフトポリマーおよびスターポリマーの合成に成功した。いずれの場合にも、反応性のマクロイニシエータやマクロモノマーをうまく ATRP 法に組み込むことにより、主鎖・側鎖の長さやグラフト密度などの構造制御が系統的に可能なこと、また末端反応性や親水／疎水バランスの制御が容易となり機能性高分子材料の設計にも応用できることを示した。現在、(株)カネカでは ATRP 法を用いたアクリルポリマーの工業化を行っているが、申請者の合成したスターポリマーもその対象となっており、今後の市場展開が考えられている。従って、本論文は最近の高分子合成化学における重要な成果である ATRP という重合法に新局面を開くとともに、工業化技術の基礎として進化させており、高く評価される。

本論文の内容は次の5報（内1報は参考論文）に報告されており、そのうち申請者を筆頭著者とするものは3報である。

#### 公表論文

- 1) Ohno, S.; Matyjaszewski, K.: Controlling Grafting Density and Side Chain Length in Poly(*n*-butyl acrylate) by ATRP Copolymerization of Macromonomers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **44**, 5454-5467 (2006).
- 2) Gao, H.; Ohno, S.; Matyjaszewski, K.: Synthesis of Star Polymers with Narrow Molecular Weight Distribution by Cross-linking Macromonomers Using ATRP. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15111-15113 (2006).
- 3) Ohno, S.; Gao, H.; Cusick, B.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K.: Methacryloyl and/or Hydroxyl End-Functional Star Polymers Synthesized by ATRP Using the Arm-First Method. *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 421-430 (2009).
- 4) Ohno, S.; Nese, A.; Cusick, B.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K.: Polymer Micelles from Tadpole-Shaped Amphiphilic Block-Graft Copolymers Prepared by “Grafting through” ATRP. *Polym. Sci.*, in press (2009).
- 5) Berry, B.; Kahle, S.; Ohno, S.; Matyjaszewski, K.; Pakula, T.: Viscoelastic and dielectric studies on comb- and brush-shaped poly(*n*-butyl acrylate). *Polymer*, **49**, 3533-3540 (2008). (参考)