

氏 名	ベク 白 京 烈
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2166 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Synthesis, Characterization, and Functions of Multi-Armed Star Polymers by Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization (遷移金属錯体を用いたリビングラジカル重合による星型ポリマーの合成と性質) (主 査)
論文調査委員	教 授 澤 本 光 男 教 授 増 田 俊 夫 教 授 中 條 善 樹

論 文 内 容 の 要 旨

星型ポリマーは特異な三次元構造を持つため、直鎖状ポリマーにはない性質や機能を示すことが知られている。特に、リビング重合により得られたリビングポリマー鎖をジビニル化合物で結合して得られた星型ポリマーは、中心のミクロゲル核に多数の枝を持ち、官能基を持つ開始剤やモノマー、ジビニル化合物を用いることにより、枝の末端や核など所定の位置に種々の官能基を導入することが可能であり、新たな機能の発現などが期待される。本論文は、これまでイオン重合でしか合成できなかった星型ポリマーを、遷移金属錯体を用いた独自のリビングラジカル重合により合成し、様々な組成や官能基を持つ星型ポリマーの性質や機能について検討した結果をまとめたものであり、緒論と本論2編7章からなっている。

緒論では、星型ポリマーの合成やリビングラジカル重合における研究背景・目的を明確にし、本論文の構成と概要を述べている。

第1編(第1章—第3章)では、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合による星型ポリマーの精密合成法を確立し、種々の組成や大きさを持つ星型ポリマーを合成し、構造を解析している。

第1章では、塩素型開始剤、ルテニウム錯体、添加剤から成るリビングラジカル重合系を用いると、ジビニル化合物の存在下でメタクリル酸メチルのリビングポリマーから星型ポリマーを合成可能なことを実証し、とくにこれらを高収率で選択的に与えるジビニル化合物の検討と反応機構の解明を行っている。

第2章では、上記の合成において、高収率で星型ポリマーを得るための最適条件を確立し、ついで多角度レーザー光散乱やX線散乱解析により、これらの星型ポリマーは、絶対分子量が数万から数百万、一分子当たり枝が数本から数百本、回転半径が数 nm から数十 nm の球状分子であることを明らかにしている。

第3章では、性質が違うモノマーのリビングラジカル共重合を行い、適切なジビニル化合物を添加することにより、様々な枝の長さや組成のブロックあるいはランダム共重合体を枝とする星型ポリマーの合成を行っている。

第2編(第4章—第7章)では、第1編で確立された星型ポリマーの合成法を用いて、様々な官能基を核や枝の末端に持つ星型ポリマーの合成と性質について述べている。

第4章では、リビングラジカル重合により得られたリビングポリマー鎖に、アミド基や水酸基などの官能基を持つジビニル化合物を添加することにより、ミクロゲル核に様々な官能基を持つ星型ポリマーを高収率で合成し、数十から数千個の極性官能基が nm サイズの核に高密度で導入されていることを明らかにしている。

第5章では、これらの核に官能基を持つ星型ポリマーをホストとし、種々の極性・非極性の低分子化合物をゲストとして、それらの溶液中での相互作用を検討し、核にアミド基を持つ星型ポリマーはプロトン性の極性官能基を持つ低分子化合物と水素結合により選択的に相互作用をすること、および水溶性色素を無極性有機溶液中へ輸送することを明らかにしている。

第6章では、アミド基、ヒドロキシ基、アミノ基などの官能基を持つ開始剤およびルテニウム錯体を用いたリビングラジカル重合系により分子量や分子量分布が制御された末端官能性ポリマーの合成し、官能基がほぼ定量的に末端に導入されて

いることを明らかにしている。

第7章では、前章で得られた末端官能性リビングポリマーにジビニル化合物を添加することにより、枝の末端、すなわち表面に官能基を持つ星型ポリマーが高収率で合成可能なことを明らかにし、これらと低分子化合物との相互作用を検討している。

論文審査の結果の要旨

星型ポリマーは特異な三次元構造を持つため、直鎖状ポリマーにはない性質や機能を示すことが知られている。特に、リビング重合により得られたリビングポリマー鎖をジビニル化合物で結合して得られた星型ポリマーは、中心のマイクロゲル核に多数の枝を持っており、官能基を持つ開始剤やモノマー、ジビニル化合物を用いることにより、枝の末端や核など所定の位置に種々の官能基を導入することが可能であり、新たな機能の発現などが期待される。本論文は、これまでイオン重合でしか合成できなかった星型ポリマーを、遷移金属錯体を用いた独自のリビングラジカル重合により合成し、様々な組成や官能基を持つ星型ポリマーの性質や機能について検討した結果をまとめたものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. 遷移金属錯体を用いたリビングラジカル重合で得られたリビングポリマー鎖をジビニル化合物で結合することにより、高収率で星型ポリマーが合成可能であることを明らかにし、その最適反応条件を確立した。
2. こうして得た星型ポリマーを光散乱やX線散乱など種々の方法で解析し、分子量が数万から数百万で、枝の本数が数本から数百本であり、ナノサイズの球状分子であることを明らかにした。
3. 様々な組成や枝の長さを持つブロックやランダム星型ポリマー、また核や枝の末端に官能基を持つ星型ポリマーを高収率で合成する方法を確立した。
4. 核に官能基を持つ星型ポリマーは、ナノ空間のマイクロゲル核に官能基が密集し、プロトン性の低分子化合物と水素結合により選択的に相互作用をすることを見出した。

以上、要するに本論文は、遷移金属錯体を用いたリビングラジカル重合により星型ポリマーの合成や性質についての研究を系統的にまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成14年2月27日、論文内容とそれに関連した事項についての諮問を行った結果、合格と認めた。