

京都大学	博士（工 学）	氏名	路 楊 天
論文題目	Synthesis of structurally controlled hyperbranched polymers through the design of new monomers with hierarchical reactivity（反応性の序列を有するモノマー設計による構造制御された多分岐重合体の合成）		
（論文内容の要旨） 本論文は「Synthesis of structurally controlled hyperbranched polymers through the design of new monomers with hierarchical reactivity（反応性の序列を有するモノマー設計による構造制御された多分岐重合体の合成）」と題し、新しい発想に基づくモノマーの設計を行うことで、従来のモノマーとの共重合により、分子量、分散度、分岐数、分岐密度が制御された多分岐構造を持つ重合体をラジカル重合により単段階で合成する方法を開発した結果をまとめたものであり、5章から成り立っている。 第1章では、選択的な分岐構造を形成するためのモノマーの設計指針と合成、さらにアクリル酸エステルとの共重合による多分岐構造重合体の合成を検討した結果について述べている。モノマー設計においては、従来多分岐高分子合成に用いられている開始基とビニル基を持つ「イニマー」では、両基の反応性が独立しているために構造制御合成が困難であることから、両基の反応性に従属性を持たせるモノマー設計を行った。これを具体化するため、開始基とビニル基とを直接結合することを発案し、メチル置換ビニルテルリド（Me-VT）を合成し、有機テルル連鎖移動剤（CTA）の存在下で Me-VT とアクリル酸エステルとのラジカル共重合を行った。その結果、モノマー消費やそれに対する分子量と分散度の変化、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）と多角度レーザー光散乱（MALLS）測定に依る分子量の見積もり、さらに、重水素と ¹³C を用いたラベル実験から、望みの多分岐ポリアクリレートが構造制御を伴って合成できていることが示された。さらに、CTA、Me-VT、アクリル酸エステルの量比を変えることで、低い分散度を保ったまま分子量、分岐数、および分岐密度を自在に変えた重合体を合成できることを明らかにした。また、CTA としてマクロ CTA を用いることで、オタマジャクシ構造を持つ線状—多分岐ブロック共重合体の制御合成にも成功した。さらに、分岐数や分岐密度により、固有粘度などの物性も系統的に変化することも明らかにした。 第2章では、第1章で開発した方法を用い、構造の制御された多分岐ポリイソプロピルアクリルアミド（PNIPAM）を合成し、その分岐構造が PNIPAM 水溶液の下限臨界溶液温度（LCST）に及ぼす効果を検討した結果について述べている。その結果、直鎖状 PNIPAM においては分子量が約 2 万より小さくなると LCST が高くなるのに対し、多分岐 PNIPAM では分岐密度によって差はあるものの、分子量が 2～3 万より小さくなると、LCST が低くなることを明らかにした。さらに、多分岐 NIPAM では LCST が分子量や分岐数に依らずに分岐鎖間モノマー単位数で規格化できることを明らかにした。さらに、多分岐 PNIPAM をマクロ CTA として、<i>N,N</i>-ジメチルアクリルアミドとのブロック共重合により合成したコアシェル構造を持つ共重合体が、適切な分子設計を行うことで、水中で温度感応性の単分子ミセルとして働くことを明らかにした。 第3、4章では、第1章で明らかにした多分岐高分子合成の概念を発展することで、多分岐スチレンと多分岐ポリメタクリル酸メチル（PMMA）の構造制御合成に成功した結果について述べている。第1章で用いた Me-VT はスチレンおよび MMA との共重合による多分岐高分子合成には適さなかったことから、新たにジエン構造を持つビニルテルリド（DVT）とメチル基の代わりに水素で置換されたビニルテルリド（H-VT）を用いることで、それぞれ多分岐ポリスチレンと多分岐 PMMA の制御合成に成功した。生成物の SEC、MALLS、固有粘度の測定により、望みの多分岐構造体が得られていることを明らかにした。さらに、選択的にピレンを成長末端に導入した多分岐ポリスチレンを合成し、多分			

京都大学	博士（工 学）	氏名	路 楊 天
岐構造がピレンのエキシマー発光強度に及ぼす影響について検討したところ、予想通りに分岐鎖間距離が小さいポリスチレンほど、強いエキシマー発光を示すことを明らかにした。 第5章では、ビニルテルリドモノマーの共重合に対する反応性を、理論計算を用いて解明した結果を述べている。Me-VT、H-VT、DVT を含む様々な置換基を持つビニルテルリドに対する成長末端モデルラジカルとの反応性と、ビニルテルリドがモノマーとして反応した後に生じるラジカル種の汎用モノマーに対する反応性を、密度汎関数法を用いた理論計算により定量化した。その結果、分岐密度を決める交差成長反応性は置換基の種類により大きく異なることから、その制御のためには適切な置換基を選ぶ必要があることが明らかになった。さらに、本研究で開発した Me-VT、H-VT、DVT はそれぞれの共重合体モノマーと適切な交差成長反応性を持つことから、これが多分岐高分子の構造制御合成に重要であったことを明らかにした。			

(論文審査の結果の要旨)

多分岐高分子は特徴的な構造と共に、線状高分子に比べて流体力学半径が小さい、粘度が低い、末端置換基の数が多い等の特徴を持つことから、多大な興味を持たれている。しかし、分子量、分散度、分岐数、分岐間隔といった三次元構造の高度な制御と、大スケールで合成できる実用性とを兼ね備えた合成法が欠如しており、これがこの分野の発展の妨げとなっていた。本研究では、「反応性の序列を持つモノマー」という新しい概念を導入することで、ラジカル重合により、単段階で構造の制御された多分岐高分子を合成する方法の開発について検討を行った結果について述べている。得られた主な成果は以下のとおりである。

有機テルル化合物を用いたアクリレート、メタクリレート、スチレンの制御ラジカル重合系に、新たに適切な置換様式を持つビニルテルリド (VT) を加えることで、対応する構造の制御された多分岐重合体が合成できることを明らかにした。VT における C-Te 結合は不活性であるのに対し、VT がモノマーとして反応した後の休止種においては、C-Te 結合が活性化されることから、この Me-VT における反応性の序列が重合制御の鍵であることが示された。有機テルル連鎖移動剤、VT、モノマーの量比を変えることで、狭い分散度を保ったまま、分子量、分岐数、分岐密度を任意に変えることができた。さらに、分岐数と分岐密度により、系統的に固有粘度や水溶液の下限臨界溶液温度等の物性を調整することも明らかにした。

また、反応性の序列を持つモノマーである VT の関与する成長反応において、VT 上の置換基効果について理論計算を中心に検討している。その結果、分岐の選択的な誘起には C-Te 結合の強さが重要であるが、分岐密度の制御においては VT 上の置換様式の違いによる、成長反応の違いも重要であることを明らかにした。

本論文は新しい反応性の序列を有するモノマー設計による構造制御された多分岐重合体の合成を格段に広げる成果であり、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、令和元年 6 月 14 日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。