



Title	Instant Living Cationic Polymerization and Stimuli-Responsive Polymers with Well-Defined Structure
Author(s)	吉田, 友秀
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45644
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 よし だ とも ひで 吉 田 友 秀

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 1 9 2 2 9 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 17 年 3 月 25 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当

理学研究科高分子科学専攻

学 位 論 文 名 Instant Living Cationic Polymerization and Stimuli-Responsive
Polymers with Well-Defined Structure
(高速リビングカチオン重合系の開発と刺激応答性高分子の精密設計)

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 青 島 貞 人

(副査)

教 授 上 山 憲 一 教 授 北 山 辰 樹 助 教 授 金 岡 鍾 局

論 文 内 容 の 要 旨

近年、リビング重合（精密重合）は高分子合成の分野を超えて広く認知されるようになった。これは、精密高分子が今世紀の基幹材料として広く要求されていること、他方には有機金属化学など関連分野の進展によって、これまでになかった重合系が開発されてきたためである。精密高分子は、生体模倣を経て、真に生体に迫ろうとしている。そこで、中心的役割を担うのが刺激（光、熱、pH 等）によってその性質を変化させる高分子である。しかし、これまでの重合（特にイオン重合）ではこれら刺激応答モノマー（ヘテロ原子を含有することが多い）の重合において、副反応の併発、重合速度の大幅な減速など、不向きな点も多かった。特にリビング重合では「重合中心の活性を低く保つ」ことで副反応を抑制しているため、重合速度は一般的に遅く（数時間から数日）、これが大量合成・工業化の著しい妨げとなっている。

そこで本論文では、まずヘテロ原子に耐性のある高速リビングカチオン重合の開発を試みた。ルイス酸開始剤/添加剤系を設計することで、アルキルビニルエーテル（VE）のみならず極性基（含 O, N）を有する VE に関しても、重合速度が 10^3 – 10^4 倍も増大したにもかかわらず、理想的なリビング性を保つ系を構築した。さらに添加物、攪拌方法等を考慮することで、汎用の機器、試薬を用いたにもかかわらず重合が実に一秒で完結する超高速リビングカチオン重合系の開発に成功した。

次にこの系を用い、アゾベンゼン基（光応答性）を持つモノマーのリビングカチオン重合による精密設計を行いその特異的な性質について検討した。その結果、ブロックコポリマーを設計することで、自己組織化（物理ゲル化）の光によるスイッチングが可能になった。また、このアゾベンゼン含有ポリマーは、市販の広範なポリマーに相溶化することが見いだされ、アゾセグメント含有ジブロックコポリマーを用いると、簡便かつ効率的な表面修飾が可能となった。

さらに、高分子の一次構造として重要である共重合体の連鎖制御（Sequence-Regulation）に関し、分子内、分子間で強く相互作用する結晶性モノマーを用いて連鎖分布と性質の関係を調べた。シリンジによるモノマー数回の逐次添加のみで、Block、Statistical、“Periodic”、“Gradient”、End-functional 等、種々の連鎖分布を有する共重合体の合成が可能であった。これらのポリマーは、それぞれ水中でのミセル化による物理ゲル化、均一で強い物理ネッ

トワーク、さらにリボソームの修飾による内包薬物の放出制御等、一次構造に応じた種々の性質を示した。

本論文では、高反応性で高選択的なカチオン重合系の開発をベースとして、刺激応答性共重合体の連鎖制御による性質制御について系統的に述べた。これまでリビング重合は、その煩雑さや、多大なエネルギーを必要とすることから工業的に生産されている例はほとんどない。本論文は、エネルギーロスの少ないいわゆる *Eco-Friendly* かつシンプルな重合系であり、精密高分子の大量合成、工業化への第一歩であると考えられる。さらに高分子合成のみならず、高選択・高活性な有機反応の開発に応用可能であると考えられ、学問的にも興味深い。

論文審査の結果の要旨

最近、生体のように構造や分子量の制御された高分子の合成が、種々のリビング重合によって検討されている。しかし、それらの系においては、活性種の安定化のために重合反応性を低下させている系がほとんどである。また、得られたポリマーへの極性官能基などの導入に関しても、系統的な研究例は少ない。本学位論文で、リビングカチオン重合の重合機構を詳細に検討することにより、新しい高活性重合開始剤系の設計及び光や熱などの刺激に応答する高分子の選択的な合成を行った。

論文の前半部分では、カチオン重合の開始剤として、従来の Al を用いたルイス酸を四塩化スズに変えることにより、これまでにない高活性かつ高選択的なリビングカチオン重合開始剤系を設計した。反応速度は千倍から十万倍加速され、しかも重合中の副反応を完全に制御することができる系である。また、種々の極性モノマーの重合やブロックコポリマーの合成も可能になった。この結果、新しい活性種の学術的な興味と精密ポリマーの大量合成への可能性が示された。

また、従来カチオン重合が困難と考えられてきたアゾベンゼン基、オクタデシル基を有するモノマーに関しても、リビング重合可能な系を見いだした。アゾベンゼン系では、光による異性化を利用した刺激応答性材料の検討や、新しい刺激応答性表面の作成法への展開も行った。さらにオクタデシルの系では、共重合体のシークエンス構造を精密に制御したポリマーを合成することで、シークエンスとポリマーの性質の関係を系統的に示した。

これらの結果は、学術的に非常に興味深いだけでなく、今後リビング重合における実用化への新しい道筋を示している。以上のことより、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。