The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	New Polymer Architectures Based on Atom Transfer Radical Polymerization
Author(s)	井上, 佳尚
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45943
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　井上佳尚（いのうえよしひさ）

博士の専攻分野の名称　博　士（理　学）

学位記番号　第　19553　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

基礎工学研究科物質創成専攻

学位論文名　New Polymer Architectures Based on Atom Transfer Radical Polymerization
（原子移動ラジカル重合による新規ポリマー合成）

論文審査委員　（主査）
教　授　真島　和志

（副査）
教　授　北山　辰樹　　教　授　直田　　健　　教　授　上山　憲一
教　授　青島　貞人

論文内容の要旨

コントロールラジカル重合（CRP）はこれまで困難であったラジカル重合の精密制御を可能にし、複雑な高次構造をもつ高分子化合物の合成も可能にしたため、近年さかんに研究されている。本論文は、CRPの中でも原子移動ラジカル重合（ATRP）に焦点を当て、新規触媒の開発と非極性/極性ハイブリッドポリマーの合成に関する研究を記述したものである。

第一章では、ATRP新触媒開発の意義と高次構造ポリマー合成におけるCRPの重要性について述べた。

第二章および第三章では、これまでに研究例の少ないアニオン配位子を有する銅錯体の重合性能について記述した。本研究ではトリアミンフェノキシ型およびトリアミンピロリド型四座配位子を有する銅錯体を合成し、配位子の電子的/立体的因子が重合に及ぼす影響を明らかにした。さらに、制御が不十分な触媒系においても、ごく少量の高活性ラジカル捕集錯体を反応系内に加えると重合が制御される“Dual Catalyst System”を発見しその作用機構について考察した。

第四章および第五章では、メタロセンおよびポストメタロセン触媒によるオレフィン重合とATRPとの組合せにより、ポリエチレン（PE）と極性ポリマー両セグメントを併せ持つハイブリッドポリマーの合成について記述した。本研究ではPEブロックコポリマー、PE側鎖を有するグラフトコポリマー、PE主鎖を有するグラフトコポリマーについて検討し、効果的な合成方法や特異な溶液挙動などを明らかにした。

第六章では第五章で得られたグラフトコポリマーのモルホロジー、熱力学的挙動を測定し、非極性・結晶性セグメントと極性・アモロファスセグメントを併せ持つコポリマーの特異な物理的性質を明らかにした。

第七章では今後のATRP研究の方向性について概観した。

以上、本研究では新規なATRP触媒およびATRP二元触媒系を見出した。またオレフィン重合とATRPの組合せにより、PEハイブリッドコポリマーの合成法とその性質を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

ラジカル重合は、高分子合成方法の一つでありこれまでに多くの研究が行われてきた。しかしながら、これまでラジカル重合により、分子量の制御といった精密に制御されたラジカル重合、すなわちコントロールラジカル重合はこれまで困難であった。近年、種々の合成方法が開発されラジカル重合の精密制御が可能になり、複雑な高次構造をもつ高分子化合物の合成が可能となってきた。本論文は、コントロールラジカル重合の中でも原子移動ラジカル重合（以下 ATRP と略す）に関して、新しい銅触媒を開発し、非極性/極性ハイブリッドポリマーを系統的に合成した研究をまとめたものである。

第二章および第三章では、アニオン配位子を有する銅錯体を合成し、その重合性能について明らかにした。特に配位子の電子的/立体的因子が重合に大きく影響することを見い出した。さらに、ごく少量の高活性ラジカル捕集錯体を反応系内に加えることにより重合が精密に制御できる“Dual Catalyst System”を見い出し、作用機序を明らかにした。

第四章および第五章では、Ziegler 系触媒で得られるオレフィンと ATRP との組合せにより、ポリエチレン（PE）と極性ポリマーの両セグメントを併せ持つハイブリッドポリマーの合成に関する研究を行った。特に、PE ブロックコポリマー、PE 側鎖を有するグラフトコポリマー、PE 主鎖を有するグラフトコポリマーを系統的に合成し、得られた高分子の特異な溶液挙動を研究した。

第六章では第五章で得られたグラフトコポリマーの測定により、非極性・結晶性セグメントと極性・アモロファスセグメントを併せ持つコポリマーの特異な物理的性質を明らかにした。

以上、本研究は新規な ATRP 銅触媒および ATRP 二元銅触媒系を見出し、またハイブリッドコポリマーの合成法とこれらの高分子の持つ性質を明らかにしたものであり、高分子合成化学の進展に寄与するところが大きい。

よって、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。