



Title	Synthesis of Stimuli-Responsive Polymers with Designed MWD, Sequence, and Pendant Structures by Living Cationic Polymerization
Author(s)	瀬野, 賢一
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48793
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	瀬野賢一
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第21780号
学位授与年月日	平成20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	Synthesis of Stimuli-Responsive Polymers with Designed MWD, Sequence, and Pendant Structures by Living Cationic Polymerization (分子量分布、シーケンス分布、側鎖構造の設計された刺激応答性ポリマーのリビングカチオン重合による合成)
論文審査委員	(主査) 教授 青島 貞人 (副査) 教授 原田 明 教授 佐藤 尚弘 准教授 金岡 鍾局

論文内容の要旨

近年、リビング重合（精密重合）はその工業的または学術的価値から、カチオン重合のみならず様々な重合系において検討され達成してきた。この重合法を用いることによって、これまでに分子量分布が狭く、分子量、モノマー連鎖（シーケンス分布）、末端、側鎖など種々の一次構造の制御されたポリマーの合成が達成されている。しかし、従来のリビング重合法の多くは重合反応を終始試験管中で行うバッチ法で行われたものであり、閉鎖系という制限から合成可能なポリマーが限定されていた。そこで、従来の重合法では合成不可能な、任意に分子量分布の制御されたポリマーや定序配列に近いシーケンス分布を有するポリマーを合成するための新規合成法の検討が望まれている。すなわち、種々の重合系でリビング重合が達成された現在、次の段階として、リビング重合を使った全く新しい重合方法を構築する時代になったと言える。

本論文では、まず半閉鎖系である連続重合とリビングカチオン重合の融合を検討した。リビング重合をシリジ中で行い、その重合溶液を徐々に停止剤に連続添加することで、分子量分布（セグメント長分布）が任意に制御されたポリマーの合成を達成した。さらに、停止剤の代わりにモノマー溶液へ添加することによって、狭い分子量分布かつ広い組成分布を有する新規ジブロックコポリマーの合成に成功した。また、合成したポリマーを用いて水中における組織体形成挙動を系統的に検討し、分子量分布との関係も明らかにした。

一方、上記とは逆に重合溶液にモノマーを連続添加することで、一本のポリマー鎖中の瞬間組成が徐々に変化するグラジエントコポリマーの合成を達成した。これらのポリマーは従来の温度応答性ブロックポリマーとは異なり、刺激に対して連続的な応答を示し、特異的な組織体を形成した。

さらに、リビングカチオン重合系の拡張を目指し、特異的な相互作用を示す側鎖構造を有するポリマーの精密合成を検討した。反応条件を最適化することで、結晶性、液晶性、イオン性側鎖を有する新規機能性ポリマーの精密合成を達成し、さらにこれらのポリマーが有機溶媒中で特異的な相分離挙動を示すだけではなく、水中においても効果的な組織体形成（物理ゲル化）挙動を示すを見いたした。

本論文では、連続的リビングカチオン重合法の確立ならびにそれを用いた新規刺激応答性ポリマーの設計・合成、さらには特異的な側鎖構造を有するポリマーの精密合成について系統的に述べた。これまでの刺激応答性ポリマーの

設計としては、新たな物性を付与するために側鎖構造の設計に着手する検討がほとんどであったが、その設計方針には必ず側鎖構造に起因する重合の困難さが生じ、達成不可能なことも多い。本論文は、まず、従来のモノマーを用いてその分子量分布やシーケンス分布といった構造のみを設計することで新規刺激応答を達成しており、ポリマー設計方針の幅を大きく広げることができたと考えられる。さらに、新規側鎖構造を有するポリマーの精密合成方針を打ち立てている。これらの設計方針は他の重合系においても適用可能であると考えられ、学術的にも興味深い。

論文審査の結果の要旨

本研究は、学術的にも工業的にも重要な、任意に分子量分布の制御されたポリマーや定序配列に近いシーケンス分布を有するポリマーを合成するための新規合成法の検討を行っている。これまでリビング重合法により、分子量（分布）、モノマー連鎖（シーケンス分布）などの一次構造の制御されたポリマーの合成が達成されているが、従来の重合法はバッチ法で行われたものが多く、閉鎖系という制限から合成可能なポリマーが限定されていた。そこで、本研究では、従来の重合法では合成不可能な上述のポリマーを、セミクローズ系である連続重合とリビングカチオン重合の融合により検討した。

まず、リビング重合をシリンジ中で行い、その重合溶液を徐々に停止剤に連続添加することで、分子量分布（セグメント長分布）の任意に制御されたポリマーの合成を達成した。さらに、停止剤の代わりにモノマー溶液へと添加することによって、狭い分子量分布かつ広い組成分布を有する新規ジブロックコポリマーの合成に成功した。また、合成したポリマーを用いて水中における組織体形成挙動を系統的に検討し、分子量分布との関係を明らかにした。一方、上記とは逆に重合溶液にモノマーを連続添加することで、一本のポリマー鎖中の瞬間組成が徐々に変化するグラジェントコポリマーの合成を達成した。これらのポリマーは従来の温度応答性ポリマーとは異なり、刺激に対して連続的な応答を示し、特異的な組織体を形成した。さらに、リビングカチオン重合系の拡張を目指し、特異的な相互作用を示す側鎖構造を有するポリマーの精密合成を検討した。反応条件を最適化することで、結晶性、液晶性、イオン性側鎖を有する新規機能性ポリマーの精密合成を達成し、さらにこれらのポリマーが有機溶媒中で特異的な相分離挙動を示すだけではなく、水中においても効果的な組織体形成（物理ゲル化）挙動を示すことを見いだした。

本研究では、連続的リビングカチオン重合法の確立ならびにそれを用いた新規刺激応答性ポリマーの設計、合成、さらには特異的な側鎖構造を有するポリマーの精密合成について系統的に述べている。これらの設計指針は他の重合系においても適用可能であると考えられ、学術的に非常に興味深いだけでなく、今後刺激応答性ポリマーの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。