

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第392号	氏名	山下 和弥
審査委員	主査	門川 淳一	
	副査	隅田 泰生	金子 芳郎
学位論文題目	低環境負荷な観点に立脚した手法による新しい制御重合反応の開拓 (Development of New Controlled Polymerization Systems by Approaches Based on Environmentally Benign Aspects)		
審査要旨	<p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は環境低負荷な観点に立脚した新しい制御重合の開拓に関する基礎研究について述べたもので、全文6章より構成されている。</p> <p>第1章は(序章)である。研究の背景がまとめられている。</p> <p>第2章は酵素類似化合物であるヘマチンを用いて重金属触媒を用いない原子移動ラジカル重合(ATRP)の可能性を検討している。代表的なビニルモノマーである<i>N</i>-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)を用いてATRPの開始剤であるハロゲン化アルキル、ヘマチン、還元剤の存在下、重合を行ったところ反応の進行が確認された。さらに適切な条件下では重合がリビング的に進行することを見出した。</p> <p>第3章は、通常のATRPでは重合の進行が困難なアクリル酸および酢酸ビニルの制御ラジカル重合の開拓を目的として、前章で見出されたヘマチン触媒によるATRPをこれらのモノマーに適用した。NIPAAmの重合と同様な条件でアクリル酸の重合を行ったところ、ハロゲン化アルキル開始剤、ヘマチン、還元剤の全てが存在する場合のみ重合の進行が確認された。また、モノマー転化率の増加に伴い分子量の増加が確認された。一方、ヘマチン、アゾ系開始剤、還元剤存在下で酢酸ビニルの重合を検討した結果、重合の制御性が示唆された。</p> <p>第4章は、通常の開環重合では重合の進行が困難なγ-ブチロラク톤の高圧力条件下での酸触媒開環重合について検討した。ポリ(γ-ブチロラク톤)は微生物産生の生分解性ポリエステルの一成分であるポリ(4-ヒドロキシブチレート)に対応しており、環境低負荷な機能性高分子材料への応用が期待されるが、開環重合においては環のひずみの解除が駆動力であるので、環構造が安定なγ-ブチロラク톤は重合しない。一方、高圧力条件下では通常では進行しない反応が進行することや反応率が大幅に向上することが知られている。本章では高圧力条件下でγ-ブチロラク톤の酸触媒開環重合を検討したところ重合の進行が確認され、生分解性ポリエステルに対応する構造の生成物が得られた。また、印加圧力の増加に伴いモノマーの転化率の増加が確認された。さらに転化率の増加に伴い、分子量の増加が確認されたことから、重合がリビング的に進行したことが示唆された。</p> <p>第5章は、第4章の結果を受けて、微生物産生の生分解性ポリエステルであるポリ((<i>R</i>)-3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート)に対応した高分子材料を得る目的で、(<i>R</i>)-β-ブチロラク톤とγ-ブチロラク톤の高圧力条件下での酸触媒開環共重合を検討した。その結果、目的の共重合体を得られ、圧力の印加によってγ-ブチロラク톤の重合が促進され導入率の増加が確認された。</p> <p>第6章は(結論)である。</p> <p>以上、本論文は低環境負荷な観点に立脚した制御重合に関する研究であり、酵素類似触媒による原子移動ラジカル重合(ATRP)および高圧環境下の酸触媒開環重合による低環境負荷ポリエステルの合成を達成している。これらの成果は、環境に配慮した手法による機能性高分子の精密合成を可能にしており、博士論文として高く評価できる。本研究内容は、低環境負荷な観点に立脚した高分子化学や高分子材料の分野の発展に大きく寄与する。よって、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定する。</p>		