

最終試験結果の要旨

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

2014年2月12日17時30分より工学部共通棟202教室において、学位論文発表会が開催された。約20名の出席者があり、本研究の背景や研究の経過について詳細な発表と質疑応答が行われた。具体的には酵素類似触媒による低環境負荷原子移動ラジカル重合(ATRP)および通常の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への展開、また、通常の開環重合が進行しない γ -ブチロラク톤の高圧条件下における酸触媒開環重合の検討および(R)- 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による低環境負荷ポリエステル合成について系統的に説明が行われた。その後、両副査を含め会場から研究全般にわたる質疑応答が行われた。主な内容は以下の通りである。

【質問】ヘマチンを触媒に用いた重合系で還元剤が全て消費されると反応は終了するのか。

【回答】還元剤が全て消費されるとドーマント種が形成されないことが予想される。そのため還元剤が全て消費されると反応の停止、または制御性の低下が考えられる。

【質問】ヘマチンを用いた重合でDMF/水 混合溶媒を用いた理由はなにか。

【回答】還元剤のアスコルビン酸ナトリウムはDMFに対する溶解性が低く、一方、ヘマチンは水に不溶である。そのため単一溶媒では重合が進行しないか、あるいは制御性が低下するため混合溶媒を用いた。

【質問】酢酸ビニルの重合における還元剤の役割はなにか。

【回答】還元剤の役割はヘマチンを還元してヘムを形成することであり、酢酸ビニルの重合系では開始剤から発生したラジカルをヘムがキャッピングすることでドーマント種を形成する。さらに、ドーマント種から再度ラジカル種を生成する際もキャッピングしたヘマチンを還元するため還元剤が必要と考える。

【質問】酢酸ビニルの重合系は他のモノマーで適用可能か。

【回答】他の非共役モノマーは適用可能と考えられる。また、比較的ラジカル種が安定な共役モノマーにも適用可能であると考えられる。

【質問】酢酸ビニルの重合系での理論分子量の算出は可能か。

【回答】開始剤の反応効率で理論分子量が決まると考えている。開始剤効率の算出は難しいが、開始剤の比率を変えて重合し得られた生成物の分子量から理論分子量が推定可能と考えている。

【質問】なぜ印加圧力に比例して γ -ブチロラク톤の転化率が增加するのか。

【回答】圧力を印加することで開始反応では環構造のひずみ、開始剤および触媒との接近が起こり、また生長反応では体積が減少する生成物側への平衡の傾きによって重合が促進されると予測される。印加圧力を増加するとこれらの促進効果が向上するため転化率が増加したと考えられる。

【質問】酸触媒開環共重合においてモノマー反応性比は算出できるか。

【回答】(R)- β -ブチロラク톤は γ -ブチロラク톤よりも反応性が非常に高いため難しいが、圧力と時間を調整することで算出可能と考えている。

【質問】どの点が低環境負荷なのか。

【回答】ヘマチンを用いたATRPでは通常のATRPで用いる毒性の高い重金属触媒を用いる必要がなく、高圧力条件下での酸触媒開環重合では構造明確な生分解性ポリエステルを合成できる点が低環境負荷な点である。

以上のように各質問に対して的確な回答が得られ、審査委員会は申請者が博士課程の修了者としての学力ならびに見識を有するものと認め、博士(工学)の学位を与えるに足りる資格を有するものと判定した。