



Title	Synthesis of Well-Defined Acrylate Polymer Architectures by Organocatalyzed Group Transfer Polymerization [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	高田, 健司
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11926号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58985
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Kenji_Takada_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 高田 健司

審査担当 主査 教 授 佐藤 敏文

副査 特任教授 覚知 豊次

副査 教 授 田口 精一

副査 教 授 居城 邦治

副査 教 授 石曾根 隆

(東京工業大学大学院 理工学研究科)

学 位 論 文 題 目

Synthesis of Well-Defined Acrylate Polymer Architectures by Organocatalyzed Group Transfer Polymerization

(有機分子触媒を用いたグルーフトランスファー重合による構造が明確なアクリレートポリマーの精密合成に関する研究)

アクリレートポリマーはその透明性や柔軟性、さらに伸展性などから、塗料、コーティング材料、粘着剤、繊維材料などに幅広く利用されている重要なポリマー材料である。さらに、近年のリビングアニオン重合やリビングラジカル重合の発展による明確な構造を有するポリマーの合成が注目されており、これらのリビング重合法を用いたブロックポリマーや末端官能基化ポリマー、さらに、環状、星状、デンドリマー状、ハイパーブランチ状などの特殊構造ポリマーの合成が試みられている。しかし、アクリレートモノマーのリビング重合では、ポリマーの生長反応の他に連鎖移動反応などの副反応が避けられず、生成ポリマーの構造を制御することは困難であり、構造が明確なアクリレートポリマーの合成例はごくわずかである。そこで、本論文ではアクリレートモノマーの制御重合に適したリビング重合法の開発と、この手法による特殊な構造を有するアクリレートポリマーの合成法について明らかにした。

本論文の概要及び成果について、以下に要約される。

著者は、アクリレートモノマーのグルーフトランスファー重合 (GTP) による制御重合を達成するために、アニオン重合でも特に重合の制御が困難であるアクリル酸メチル (MA) の重合を試みた。GTP は開始剤であるシリルケテンアセタールのシリル基がポリマーの生長末端へ移動しながら重合が進行することから、開始剤のシリル基構造の最適化により重合の制御が可能であると考え、トリメチル、トリエチル、トリイソプロピルシリルケテン

アセタールを開始剤とした GTP を検討した。その結果、トリイソプロピルシリル基を有する開始剤を用いた場合のみ、目的の分子量を有し、低い分子量分散度のポリアクリル酸メチル (PMA) が得られることが判明した。得られた PMA は ^1H NMR 測定および質量分析により、開始剤に由来する構造のみを α -末端に有した PMA であることが確認された。さらに、高分子量 PMA の合成を試みた結果、分子量が 10 万を超える PMA を短時間で合成できた。従来は制御が困難なアクリレートモノマーの重合を制御し、構造が明確であり高分子量アクリレートポリマーの合成を達成したことは本研究の重要な成果である。

続いて、著者は GTP に適用可能なモノマーの探索や明確な構造を有するブロックポリマーの合成を達成するため、アルキルアクリレートおよび官能基を有するアクリレートモノマーの重合を行った。触媒に *N*-(トリメチルシリル)ビス(トリフリル)イミドを用いた GTP により、明確な構造を有する様々なアクリレートポリマーが合成できた。また、重合の終了後にモノマーを添加し続けることにより、ポリマー鎖を伸長させることやブロック共重合も可能であることを見出した。以上のように、かさ高いシリル基を有する開始剤と有機分子触媒を組み合わせた GTP が種々のアクリレートポリマーやマルチブロックアクリレートポリマーを合成する上で優れた方法であることを明らかにした。

また、著者はアクリレートポリマーの α -、 ω -、および α,ω -末端官能基化を目的とし、官能基を有する開始剤および停止剤を用いた GTP によるポリマーの定量的な末端官能基化を試みた。水酸基、エチニル基、ビニル基、ノルボルニル基を α -末端に導入が可能なシリルケテンアセタール開始剤、および水酸基、エチニル基、ビニル基、ブromoエチル基を ω -末端に導入が可能な 2-フェニルアクリレート停止剤を用いた GTP により、目的の分子量を有し、分子量分散度の小さい末端官能基化ポリマーが合成できた。さらに、開始剤と停止剤を組み合わせることで α,ω -末端官能基化ポリマーも合成できることを見出した。

さらに、著者は星状アクリレートポリマーの合成を目的とし、3、4 および 8 個のシリルケテンアセタール基を有する開始剤を設計し、これを用いた GTP により 3、4 および 8 本鎖を有する星状アクリレートポリマーの合成を達成した。このように、目的の構造を有したアクリレートポリマーを得るために開始剤を新たに設計したことは、本研究の独創的な点である。

総括として、著者は有機分子触媒を用いた GTP の開始剤を最適化することで、GTP がアクリレートモノマーに対して優れたリビング重合法であることを明らかにした。これらの成果は、GTP が明確で特殊な構造を有するアクリレートポリマーの合成法として学術的・工業的に幅広く利用されるものと期待できる。よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格ある者と認められる。