



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Controlled/Living Group Transfer Polymerization of Acrylamide using Organic Acid Leading to Linear, Cyclic, and Star-shaped Macromolecular Architectures [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	菊地, 誠也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12791号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65456
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Seiya_Kikuchi_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 菊地 誠也

審査担当者 主査 教授 佐藤 敏文
副査 准教授 佐藤 信一郎
副査 教授 安住 和久
副査 特任教授 荒井 正彦
副査 教授 佐田 和己
副査 招聘教授 覚知 豊次 (長春理工大学)
副査 教授 Junpo He (Fudan University)

学位論文題名

Controlled/living Group Transfer Polymerization of Acrylamide using Organic Acid Leading to Linear, Cyclic, and Star-shaped Macromolecular Architectures

(有機酸触媒を用いたグループトランスファー重合による特殊構造ポリアクリルアミドの精密合成に関する研究)

温度に依存して水溶性が可逆的に変化する熱応答性ポリマーは医療や生体材料への応用が期待される高機能高分子である。特に、置換ポリアクリルアミドはアミド基側鎖の置換基によって幅広い相転移温度を発現することから注目されている。さらに、この熱応答性ポリマーの相転移温度を一次構造によって制御する試みは同一ポリマー骨格を用いた機能制御が期待できるため、非常に興味をもたれている。ポリマーそのものまたは一次構造が与える影響に対する詳細な物性評価およびそれらを用いた望みの性能を有する高分子材料の開発には明確な構造を有する制御されたポリマーの合成が不可欠である。近年、リビング重合法の発展により、明確な一次構造を有するポリマーの合成が確立されてきているが、アクリルアミドポリマーの合成はモノマーであるアクリルアミドの高い反応性に起因して未だ発展途上である。グループトランスファー重合 (GTP) は室温下で重合制御可能なリビング重合法のひとつであり、近年では、環境調和性により注目されている有機分子触媒を用いた GTP による種々ポリマーの精密合成が可能となってきた。GTP によるアクリルアミドの重合制御に関しても報告はあるもののごくわずかであり、モノマー検討や一次構造制御に関する報告はない。そこで、本論文では有機分子触媒を用いることができ、温和な反応条件で制御重合可能な GTP の有用性に着目し、本重合系を用いたアクリルアミドポリマーの合成法確立を目的とした。具体的には、有機酸触媒および GTP の一般的な開始剤であるシリルケテンアセタールを用いたアクリルアミドの GTP 法確立、開始剤および停止剤の分子設計による末端官能基化ポリアクリルアミドの合成、その末端官能基化ポリアクリルアミドを利用した大環状や星型などの特殊構造ポリアクリルアミドの合成、および化学的に安定なヒドロシランを潜在性開始剤用いた新規 GTP 法の開発を行った。

第2章では、一般的に GTP の開始剤として用いられるシリルケテンアセタール (SKA) および有機酸触媒を用いた二置換アクリルアミド (DAAm) の重合制御を目的とした。開始剤および触媒の適切な組み合わせにより、アクリルアミドの重合制御を達成した。また、本重合系のリビング性を利用することにより、通常では困難であるメタクリレートとアクリルアミドセグメントを有するヘテロブロックコポリマーの合成を達成し、本重合系の汎用性の高さを示した。

第3章では、GTP による両末端官能基化ポリアクリルアミドの合成および特殊構造化を目的とした。シリルケテンアミナール (SKAm) を基礎骨格とした分子設計により、水酸基、アリル基、およびエチニル基を開始末

端に有するポリマーの合成を達成した。また、2-フェニルアクリル酸エステル誘導体を停止剤として重合終了後に加えることにより、水酸基、エチニル基、およびブロモ基を停止末端に有する停止末端官能基化ポリマーの精密合成を達成した。さらに、確立した末端官能基化法およびアジド-アルキン付加環化反応を組み合わせることにより、大環状および星型アクリルアミドポリマーの精密合成を可能にした。本章では、熱応答性ポリマーであるポリ(*N,N*-ジエチルアクリルアミド) (PDEAAm) の一次構造が熱応答挙動に与える影響の検討も行っており、直鎖状、大環状、および星型 PDEAAm 水溶液の熱応答性評価を実験および計算科学の両側面から詳細に評価し、一次構造の違いが相転移温度だけでなく、相転移速度および脱水和のしやすさに大きく影響することを明らかにした。

第4章では、化学的に安定なヒドロシランを潜在性開始剤に用いた新規 GTP 法によるアクリルアミドポリマーの合成法確立を目的とした。具体的には、アクリルアミド、ヒドロシラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) の混合することにより、反応系内で真の開始剤となるシリルケテンアミナールを生成し、続く重合反応によりポリアクリルアミドを合成する手法である。結果として、ジメチルエチルシランが最もアクリルアミドの重合に適していることが判明した。また、本重合系の重合機構を NMR、質量分析、および動力学的解析から考察し、ヒドロシランおよびモノマーの構造が重合制御に与える影響を明らかにした。さらに、本重合系の開始剤合成に極めて重合性の低い二置換メタクリルアミドを用いることにより、開始末端の分子設計が可能であることを見出し、新たな開始末端官能基化法を確立した。

これを要するに、著者は、アクリルアミドポリマーの新規合成法の確立および構造の違いによる熱応答挙動制御への新知見を得たものであり、機能性高分子材料の設計及び開発に貢献するところ大なるものがある。

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ものと認める