

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11442 号
------	---------------

氏 名 内山 峰人

### 論 文 題 目

Development of Novel Living Cationic Polymerization via  
Reversible Chain-Transfer between Dormant and Active Species  
(ドーマント種と活性種の可逆的連鎖移動による新規リビングカチ  
オン重合系の開発)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	上垣外 正己
委員	名古屋大学	教授	八島 栄次
委員	名古屋大学	教授	斎藤 進
委員	名古屋大学	准教授	佐藤 浩太郎

## 論文審査の結果の要旨

内山峰人君提出の論文「Development of Novel Living Cationic Polymerization via Reversible Chain-Transfer between Dormant and Active Species (ドーマント種と活性種の可逆的連鎖移動による新規リビングカチオン重合系の開発)」は、カチオン重合において、少量の生長炭素カチオン種と、安定な共有結合を有するドーマント種の間で、可逆的な速い交換連鎖移動反応を達成することで、従来のような金属ルイス酸触媒を用いない新しいリビングカチオン重合系を開発し、精密な構造を有する高分子の合成法へと展開することを目的とした研究であり、全体は序章と、五章からなる三部によって構成されている。

序章では、リビング重合の定義と特徴、これまでのリビングカチオン重合、リビング重合を実現するための一般的な手法、可逆的連鎖移動機構に基づくリビングラジカル重合について概説し、その後、本研究の目的、本論文の構成および概要を述べている。

第一部では、種々の共有結合を有する化合物を連鎖移動剤とし、カチオン源として少量のトリフルオロメタンスルホン酸を用いて、可逆的連鎖移動反応に基づく新規リビングカチオン重合系の開発を行っている。

第一章では、ジチオカルバメート、トリチオカーボネート、ザンテートなど種々のチオカルボニルチオ化合物を連鎖移動剤として用いることで、カチオンの可逆的付加開裂(RAFT)型の連鎖移動反応により、ビニルエーテルやアルコキシスチレンなどのリビングカチオン重合が進行することを報告している。さらに、ラジカルRAFT重合と組み合わせることで、カチオン重合性モノマーとラジカル重合性モノマーのブロック共重合体の合成が可能であることを見出している。

第二章では、より安定な化合物であるチオエーテルを用いても同様な退化的連鎖移動(DT)機構により、リビングカチオン重合が可能であることを明らかにしている。さらに、より安定なチオエーテル結合を用いることで、両末端に官能基を有するテレケリックポリマーの簡便で新たな合成法へと展開している。

第三章では、リン酸エステルを連鎖移動剤として用いることでホスホニウム中間体を経た、新たなカチオンRAFT重合を報告している。この重合系は、金属を含まないことに加え、末端に硫黄を含まない無色無臭のポリマーを与える点で、工業的にも有用な重合系である。

第二部第四章では、カチオン源としてトリフルオロメタンスルホン酸ではなく、ビニルエーテルの塩化水素付加体に、種々のアニオンを有する銀やナトリウム塩を組み合わせることで、さまざまなアニオンを対アニオンとする、カチオンRAFT重合系へと展開している。対アニオンの重合への影響を明らかとし、立体構造が異なり分子量が制御されたポリマーを得る上で有用な知見を与えている。

第三部第五章では、カチオンRAFT重合の特殊構造高分子の合成への展開として、ラジカルRAFT重合と組み合わせることで新たな星型高分子の合成法を報告している。とくに、星型ポリマーのマイクロゲルとなる架橋剤としてビニルエーテルとアクリル酸エステル部位からなるジビニル化合物を用いることで、カチオンRAFT重合からラジカルRAFT重合へと変換して星型ポリマーを合成する新たな手法を見出している。

以上のように、本論文では、カチオン重合において初めて可逆的連鎖移動によるリビング重合系を開発したことに加え、その重合機構と金属触媒フリーの重合の特徴を活かした新たな精密高分子合成法へと展開した点で、学術的、工業上寄与するところが極めて大きい。よって本論文提出者、内山峰人君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判定した。