

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11444 号
------	---------------

氏 名 副島 敬正

### 論文題目

Design of Main- and Side-Chain Sequence-Regulated Copolymers via Single Monomer Radical Addition and Radical Copolymerization  
(一分子ラジカル付加とラジカル共重合による主鎖および側鎖配列制御ポリマーの設計)

### 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	田中 健太郎
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

副島敬正君提出の論文「Design of Main- and Side-Chain Sequence-Regulated Copolymers via Single Monomer Radical Addition and Radical Copolymerization (一分子ラジカル付加とラジカル共重合による主鎖および側鎖配列制御ポリマーの設計)」は、一分子ラジカル付加反応とラジカル交互共重合を用いることで、主鎖と側鎖においてモノマー配列が制御されたビニルポリマーを合成する手法を確立し、モノマー配列がポリマーの性質に及ぼす影響を明らかに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、高分子の一次構造、ラジカル共重合、リビングラジカル重合、高分子におけるモノマー配列制御について概説し、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。

第一部第一章では、一分子ラジカル付加反応とこれを逐次重合に展開したラジカル重付加において、キラル遷移金属錯体を用いた反応の立体選択性を評価し、ポリマー主鎖の立体規則性の制御を検討している。一分子ラジカル付加においてはキラル触媒によりエナンチオ選択性の制御、重付加においてはジアステレオ選択性の制御が可能となることを報告している。

第二部第二章では、一分子ラジカル付加反応をビニルモノマーに対して繰り返し行い、その後、アリル基を末端に導入することで、ビニルモノマー配列の組み込まれた定序配列オリゴモノマーを合成し、これをアクリル酸メチルなどとラジカル共重合することで、側鎖に定序配列構造を有するビニルポリマーの合成が可能であることを明らかにしている。

第三部では、一分子ラジカル付加を繰り返した後に、マレイミド基を末端に導入した定序配列オリゴモノマーを合成し、これをスチレンなどと交互共重合することで、主鎖と側鎖に定序配列構造を有するビニルポリマーの合成法を確立し、モノマー配列がポリマーの性質に及ぼす影響を明らかにしている。

第三章では、スチレンとアクリル酸メチルから成る二量体の末端にマレイミド基を有する4種類のオリゴモノマーを一分子ラジカル付加反応により合成し、スチレンとのラジカル交互共重合を行うことで、側鎖と主鎖に定序配列構造を有するビニルポリマーを得ている。側鎖モノマーの組成と配列により、ポリマーの溶解性が異なることを明らかにしている。

第四章では、さらに一分子付加反応を繰り返すことで、三量体構造を有する8種類のマレイミド末端オリゴモノマーへと展開し、スチレンとのラジカル交互共重合、リモネンとの2:1ラジカル交互共重合、さらに単独重合により、側鎖と主鎖に定序配列構造を有する一連のポリマー合成に成功している。側鎖モノマー配列によるポリマーの溶解性への影響に加え、ガラス転移温度などの熱物性にも影響があることを明らかにしている。

第五章では、カルボン酸或いはアミン部位を有するアクリル酸エステルをマレイミド末端オリゴモノマーに組み込み、これをスチレンと交互共重合することで、側鎖に酸と塩基が配列をもって組み込まれた定序配列ビニルポリマーを合成している。相補的な酸・塩基相互作用に基づくポリマー同士の凝集挙動に、モノマー配列構造が及ぼす影響に関して有用な知見を得ている。

以上のように、本論文では、一分子ラジカル付加反応とラジカル交互共重合反応を駆使することで、主鎖と側鎖のモノマー配列が制御されたビニルポリマーを初めて合成し、その手法を確立したことに加え、ビニルポリマーにおいてもモノマー配列がポリマーの性質に影響を及ぼすことを明らかにした点で、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、副島敬正君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判定した。