

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リビングアニオン重合と高分子結合反応によるシーケンスを制御した多段ブロック共重合体の精密合成
Title(English)	
著者(和文)	松尾悠里
Author(English)	Yuri Matsuo
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10122号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石曾根 隆,柿本 雅明,手塚 育志,大塚 英幸,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10122号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：有機・高分子物質 専攻
Department of
学生氏名：松尾 悠里
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (工)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)：石曾根 隆
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：
Academic Advisor(sub)

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「リビングアニオン重合と高分子結合反応によるシーケンスを制御した多段ブロック共重合体の精密合成」と題し、6 章より構成されている。

第一章「緒言」では、ブロック共重合体の特徴や合成例について概観し、任意の連鎖順を有するブロック共重合体を合成する難しさについて説明した。さらに、本研究の位置づけを明確にし、本研究を行う目的と意義を述べた。

第二章「ポリスチレン、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ(メタクリル酸メチル)からなる連鎖順の異なる ABC 型トリブロック共重合体の精密合成」では、活性末端アニオンの求核性がそれぞれ異なる、ポリスチレン(A)、ポリ(2-ビニルピリジン)(B)、ポリ(メタクリル酸メチル)(C)を用い、ACB 型、BAC 型の連鎖順を有するトリブロック共重合体の精密合成を行った。あらかじめ高分子鎖末端に導入した *tert*-ブチルジメチルシリロキシ(SiO)基を脱保護反応、エステル化反応によって α -フェニルアクリレート(PA)基へ変換し、高分子鎖の活性末端アニオンと結合反応を行うことで ACB 型(BCA 型)と BAC 型(CAB 型)の連鎖順を有するトリブロック共重合体の精密合成に成功し、本合成法がモノマーの逐次添加によるブロック重合(sequential copolymerization)では合成が難しい連鎖順を有するブロック共重合体の合成に有用であることを見出した。

第三章「両末端ブロックの構造や鎖長の異なる ABA'型トリブロック共重合体の精密合成」では、第二章の合成法を発展させ、両末端ブロックに反応性が同程度で化学構造の異なるポリマー種を有する非対称なトリブロック共重合体 5 種類(A'BA、A'CA、BAB', C'AC、C'BC)と両末端ブロックの鎖長の異なるトリブロック共重合体 6 種類(ABA、ACA、BCB、BAB、CAC、CBC)の合成を行った。Sequential copolymerization では両末端ブロックの化学構造や鎖長の異なるトリブロック共重合体の合成は困難であるが、本合成法を用いることで、分子量、組成の明確な両末端ブロックの非対称なトリブロック共重合体の合成が可能であることを明らかにした。

第四章「電子求引性基を有する反応性の異なるスチレン誘導体を用いたトリブロック共重合体の精密合成」では、ポリスチレンを A、スチレンとはアニオン反応性が大きく異なるパラ位に電子求引性基を有する 4 種類のスチレン誘導体から合成されるポリマーを B および C として用いて、BAC、ACB および ABA 型の 22 種類のトリブロック共重合体の合成を行った。高分子鎖の活性末端アニオンと鎖末端に導入した PA 基(または、臭化ベンジル基)との結合反応により 18 種類のトリブロック共重合体の合成に成功した。一方、PA 基を導入するポリマーの側鎖官能基や PA 基との結合反応に用いる活性末端アニオンに一部制限があることも見出した。

第五章「ポリスチレン、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリメタクリル酸エステル、ポリブチレンオキシドからなる ABCD 型テトラブロック共重合体の精密合成」では、PS(A)、P2VP(B)、ポリ(メタクリル酸エステル)(C)、ポリ(1,2-ブチレンオキシド)(PBO:D)が任意の順序で連結した ABCD 型の 12 種類の連鎖順を有するテトラブロック共重合体の精密合成を試みた。鎖末端に PA 基を有する PBO ホモポリマーを出発物質として用い、開始末端に SiO 基を有する活性末端アニオンとの結合反応、SiO 基の PA 基への変換、活性末端アニオンとの結合反応を繰り返すことで、鎖末端に PBO を有する 6 種類のテトラブロック共重合体の合成に成功した。また、停止末端に PA 基を有する AD ジブロック共重合体を出発物質として、中央セグメントに PBO を有する 2 種類のテトラブロック共重合体の合成に成功した。更に、開始末端にアセタール基で保護されたヒドロキシル基、停止末端に PA 基を有する PBO ホモポリマーを出発物質として用い、PA 基との結合反応、SiO 基および出発物質の開始末端を順次 PA 基への官能基変換を繰り返すことで、中央セグメントに PBO を有する 4 種類のテトラブロック共重合体の合成に成功し、すべての連鎖順のテトラブロック共重合体の合成が可能であることを示した。様々な反応性を有するモノマーを用いる場合でも、任意の連鎖順の多段ブロック共重合体を合成できる汎用性の高い合成法であることを明らかにした。

第六章「総括」では、以上の各章で得られた成果をまとめ、総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 有機・高分子物質 専攻
Department of
学生氏名： 松尾 悠里
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 石曾根 隆
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：
Academic Advisor(sub)

要旨(英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this study, well-defined block polymers were successfully synthesized by combining the living anionic polymerization and linking reactions between an α -phenylacrylate (PA) functionalized polymer and a living anionic polymer.

In chapter 2, triblock terpolymers composed of polystyrene (PS: A), poly(2-vinylpyridine) (P2VP: B), and poly(methyl methacrylate) (PMMA: C) were successfully synthesized with this methodology. Because the nucleophilicity of these polymer anions are all different with each other, only ABC triblock terpolymer was obtained by sequential anionic polymerization of styrene, 2-vinylpyridine (2VP), and methyl methacrylate (MMA). The other ACB and BAC triblock terpolymers were synthesized by the linking reaction of AC anion with PA-functionalized B or B anion with PA-functionalized AC diblock copolymer.

In chapter 3, the usefulness of this methodology was also demonstrated by synthesizing the ABA and ABA' type triblock co- and terpolymers. A segments of ABA triblock copolymers are different in molecular weight, while A and A' segments of ABA' triblock terpolymers have different chemical structure, but similar reactivity of monomers.

In chapter 4, triblock terpolymers composed of polystyrene derivatives *para*-substituted with electron withdrawing groups were precisely synthesized by the methodology. Because of electron withdrawing effect, *para*-substituted styrene derivatives are very similar to 2VP or MMA in monomer reactivity respectively. The methodology developed in chapter 2 was successfully applied to the synthesis of triblock terpolymers composed of these monomers.

In chapter 5, the methodology was further extended for the synthesis of tetrablock quarterpolymers composed of PS (A), P2VP (B), poly(*tert*-butyl methacrylate) (P*t*BMA: C), and poly(1,2-butylene oxide) (PBO: D). Because of the reactivity and compatibility of PBO anion, tetrablock quarterpolymers composed of these polymers are difficult to be obtained by sequential anionic polymerization. By using the PA-functionalized starting polymers containing a PBO segment, 12 types of tetrablock quarterpolymers are synthesized by linking reaction.

By synthesizing the variety of block polymers composed of monomers having different reactivities, the versatility and wider applicability of developed linking reaction between polymer anion and PA-functionalized polymers have been successfully demonstrated.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).