

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第 号			学位申請者氏名		松尾 悠里	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	石曾根 隆	教授	審査員	早川 晃鏡	准教授	
	審査員	柿本 雅明	教授				
		手塚 育志	教授				
		大塚 英幸	教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

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、任意のセグメント配列を有するブロック共重合体の精密合成における現状と課題とについて説明し、本研究の意義および目的について述べている。

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、3 種類のポリマー種、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 型のシーケンスを有するトリブロック共重合体の精密合成を行っている。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）基の脱保護反応、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）のシーケンス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）では合成が難しいシーケンスを有するブロック共重合体の合成に有用であることを示している。

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）の合成を行っている。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ている。

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、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を用いて、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ている。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ている。一方、PA 基との結合反応に用いることのできるポリマー種や活性末端アニオンに一部制限があることも見出している。

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）が任意の配列で結合した ABCD 型の 12 種類のシーケンスを有するテトラブロック共重合体の精密合成を試みている。鎖末端に PA 基を有する 3 種類の構造を持つ PBO 含有ポリマーを出発物質として用い、PA 基との結合反応を繰り返すことで 12 種類のテトラブロック共重合体の合成に成功し、様々な反応性を有するモノマーを用いたブロック共重合体を任意のシーケンスで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ている。

第六章「総括」では、以上の各章で得られた成果をまとめ、総括している。

これを要するに、本論文は、リビングアニオン重合法と高分子同士の結合反応を組み合わせた合成法を展開することで、従来合成が困難であったシーケンスを有する多段ブロック共重合体の系統的な合成に成功している。よって、本論文は工学上ならびに工業上貢献するところが大きく、博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。