

論文内容の要旨

博士論文題目 Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of acyclic *N*-vinyl amides

可逆的付加開裂連鎖移動法による非環式 *N*-ビニルアミドの重合と高分子構造および共重合体の制御

氏 名 DUPRE-- DEMORSY ALEXIS

(論文内容の要旨)

本学位論文は、非環式 *N*-ビニルアミドを用いた可逆的付加分解鎖転移 (RAFT) 重合法による高分子構造制御の研究であり、これまでほとんど知られていない種々の非環式 *N*-ビニルアミドモノマーの重合制御と共重合体合成に関する。緒言の章では、一般的な *N*-ビニルアミドモノマーとそのポリマーについての概略と、リビングラジカル重合法について述べられており、本研究の位置づけを明確としている。

第 1 章では、*N*-メチル-*N*-ビニルアセタミド (NMVA) を用いて重合制御が試みられ、RAFT 法において高い制御法が確立された。様々な Xanthates と Dithiocarbamates が使用されたが、*S*-Cyanomethyl-*O*-ethylxanthate を用いた重合において高い[開始剤]/[連鎖移動剤]の比率の条件で最も良好な結果を示し、ブロック共重合体の合成も達成された。

第 2 章では、ポリカチオンの前駆体として利用できる *N*-ビニルホルムアミド (NVF) を用いて、RAFT 法による重合制御が試みられた。DMSO を溶媒として 35°C で *S*-Cyanomethyl-*O*-ethylxanthate によって重合が制御された。本手法により様々なブロック共重合体が合成され、その構造は AF₄ や DOSY-NMR により詳細に解析された。

第 3 章では、感熱応答性高分子の前駆体として利用できる *N*-ビニルイソブチルアミド (NVIBA) を用いて、同様に重合制御が達成された。重合反応では、熱開始反応と LED を使用した光開始反応を比較したところ、光開始反応を使用した場合の方が NVIBA の高分子構造制御は効果的であることが分かった。さらに、様々なブロック共重合体の合成が成功し、類似組成のランダム共重合体と比べると異なる LCST 挙動を示し、ブロック構造による特徴が示された。

最終章では、各章の結果とそれぞれのモノマーの重合制御の特徴がまとめられている。また、将来本重合法が高分子材料へ応用される可能性のある分野や、期待される展開、およびその見通しが記載されている。

氏名	DUPRE-- DEMORSY ALEXIS
----	------------------------

(論文審査結果の要旨)

本学位論文は、非環式 *N*-ビニルアミドを用いた可逆的付加分解鎖転移 (RAFT) 重合法による高分子構造制御の研究であり、これまでほとんど知られていない種々の非環式 *N*-ビニルアミドモノマーの重合制御と共重合体合成に関する。主な結果は以下のとおりである。

第 1 章では、*N*-メチル-*N*-ビニルアセタミド (NMVA) を用いて重合制御が試みられ、RAFT 法において高い制御法が確立された。様々な Xanthates と Dithiocarbamates が使用されたが、*S*-Cyanomethyl-*O*-ethylxanthate を用いた重合において高い[開始剤]/[連鎖移動剤]の比率の条件で最も良好な結果を示し、ブロック共重合体の合成も達成された。

第 2 章では、ポリカチオンの前駆体として利用できる *N*-ビニルホルムアミド (NVF) を用いて、RAFT 法による重合制御が試みられた。DMSO を溶媒として 35°C で *S*-Cyanomethyl-*O*-ethylxanthate によって重合が制御された。本手法により様々なブロック共重合体が合成され、その構造は AF4 や DOSY-NMR により詳細に解析された。

第 3 章では、感熱応答性高分子の前駆体として利用できる *N*-ビニルイソブチルアミド (NVIBA) を用いて、同様に重合制御が達成された。重合反応では、熱開始反応と LED を使用した光開始反応を比較したところ、光開始反応を使用した場合の方が NVIBA の高分子構造制御は効果的であることが分かった。さらに、様々なブロック共重合体の合成が成功し、類似組成のランダム共重合体と比べると異なる LCST 挙動を示し、ブロック構造による特徴が示された。

最終章では、各章の結果とそれぞれのモノマーの重合制御の特徴がまとめられている。また、将来本重合法が高分子材料へ応用される可能性のある分野や、期待される展開、およびその見通しが記載されている。

以上、本論文では RAFT 法を用いて非環式 *N*-ビニルアミドのラジカル重合による高分子構造制御の結果をまとめている。学術的にも大きな意義があり、審査委員一同は本論文が博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認めた。