

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)	氏名	袁 浩波
学位授与の要件	学位規則第4条第1・2項該当		
論 文 題 目			
<p>Synthesis and Properties of Tailor-Made Cycloolefin Copolymers Using an <i>ansa</i>-Fluorenylamidodimethyltitanium-$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ Catalyst System</p> <p>(<i>ansa</i>-フルオレニルアミドジメチルチタン-$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$触媒系を用いた精密構造を持つ環状オレフィンコポリマーの合成と性質)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	塩野 毅	印
審査委員	教 授	大下 浄治	印
審査委員	准教授	木原 伸一	印
審査委員	准教授	中山 祐正	印
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は英文で書かれ、序論と総括を含む全6章から構成されている。</p> <p>第1章では、ノルボルネン (NB) と 1-アルケンの共重合で得られるシクロオレフィン共重合体 (COC) の合成法を概観するとともに、高耐熱光学樹脂としての重要性を指摘し、本論文の目的と意義について述べている。</p> <p>第2章では、ジメチルシリレン(η^1-<i>tert</i>-ブチルアミド)(η^3-フルオレニル)ジメチルチタン (1) とトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート (A) からなる系にトリイソブチルアルミニウム (TIBA) やトリオクチルアルミニウム (TOA) と 2,6-ジ-<i>tert</i>-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) をモル比 1 : 2 で混合したトルエン溶液をスカベンジャーとして添加した触媒系が、NB と 1-アルケンの共重合を高速でリビング的に進行させグラジエント共重合体を与えることを見いだしている。本系を用いて NB と 1-オクテン (Oc), 1-デセン (De) ならびに 1-ドデセン (Do) からなる一連のグラジエント共重合体を合成し、光学的・熱的・機械的性質を評価することにより、新規 COC の開発における 1-アルケンモノマーならびにグラジエント構造の重要性・有用性を明らかにしている。</p> <p>第3章では、第2章で見いだした触媒系を用いて、NB/Oc ならびに NB/Do グラジエント連鎖からなるブロック連鎖長の異なる一連のジブロックおよびトリブロック共重合体を合成し、別途合成した疑似ランダム共重合体と機械的性質を比較した結果について述べている。ブロック共重合体では、破断強度が低下するが破断伸度は増大すること、破断伸度を増大させる最適ブロック長が存在すること、ならびに破断伸度の増大には長鎖アルキル 1-アルケンが有効であることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、1 とジメチルシリレン(η^1-<i>tert</i>-ブチルアミド)(η^3-2,7-ジ-<i>tert</i>-ブチルフルオレニル)ジメチルチタン (2) に修飾メチルアルミノキサンの混合物と A/TIBA/BHT を組</p>			

み合わせた計 4 種の触媒系を用いて、ノルボルナジエン (NBD) の単独重合ならびに NBD/NB/Oc 三元共重合を行った結果について述べている。いずれの重合においても 2-A/TIBA/BHT が最も高収率で、最も分子量の高いポリマーを与えることを見いだしている。単独重合では収率 82% で、三元共重合では収率 64% で、主鎖にノルボルネニル基を有する有機溶媒に可溶なポリマーが得られることを明らかにし、これらを前駆体として COC を高性能化・高機能化する手法を提案している。

第 5 章では、第 2 章で見いだした触媒系を用いて NB/Oc 星型ポリマーを合成し、その光学的・熱的・機械的性質を評価している。NB と Oc を共重合した後、NBD/エチレンおよび 1,11-ドデカジエンを添加することで、収率 41~60% および 64~80% で星型ポリマーが得られることを明らかにしている。星型ポリマーでは、前駆体であるグラジエントポリマーに比べ、破断強度・破断伸度が増大することを見だし、その理由について考察している。

第 6 章では各章で得られた結果をとりまとめ、本論文を総括している。

これを要するに、本論文では、NB/1-アルケン共重合が高速でリビング的に進行する簡便な触媒系を見だし、一連の新規グラジエント・ブロック・ランダム・星型ポリマーを合成し光学的・熱的・機械的性質を評価することで NB と 1-アルケンからなる COC の一次構造と物性の相間関係を明らかにするとともに、NBD をモノマーに用いて反応性に富むノルボルネニル基を COC 主鎖に導入する新たな手法を開発している。高耐熱光学樹脂として期待される COC を高性能化・高機能化する新たな手法を開発・実証しており、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士 (工学) の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500 字以内とする。