

論文内容の要旨

博士論文題目 Synthesis of Poly(*N*-substituted-*N*-vinylamide) Derivatives and Investigation of Their Side Chain Effects at the *N*-Position.

ポリ(*N*-置換-*N*-ビニルアミド)誘導体の合成とその *N* 位の側鎖の置換基効果

氏 名 川谷 諒

(論文内容の要旨)

General Introduction では、背景について述べている。エネルギー不足を抱える本国において、エネルギー関連材料を創出し、国際連携を図るのは重要な研究課題と言える。天然ガスのパイプライン輸送において、低温・高圧条件下では、ガスハイドレードという結晶物が生成されることがある。これは、パイプラインを閉塞するリスクがあるため、ガスハイドレード生成防止剤の開発は重要である。本論文では、石油化学において必要な高分子材料の分子設計を考察した結果が、まとめられている。

第 2 章では、*N*-メチル-*N*-ビニルアセトアミドや、*N*-ビニルホルムアミドを親水性モノマー成分として、疎水性成分に新しい *N*-ビニルアミド誘導体を分子設計した。これらは、主指導教員の過去の論文（2010 年 Energy & Fuels、2015 年 Energy & Fuels）の結果に基づいて、枝分かれ構造のアルキル基を導入したものである。いずれも得られた共重合体の水溶液は感熱応答性を示し、低い温度において、親水性と疎水性をバランスよく保つことが示された。高分子構造によって感熱応答性の転移挙動が異なることを見出している。

第 3 章では、市販品のガスハイドレード生成防止剤からヒントを得て、*N*-ビニルアミド系ポリマーと混合すると効果を示すオリゴエチレングリコールを、置換基として *N* 位に導入した。凝集構造を考察し、感熱応答性を評価しただけでなく、天然ガスのモデルとして有機溶媒である THF を用い、水との水和結晶の形成挙動に対する影響を調べた。置換基の構造が結晶化を抑制することを見出している。

第 4 章では、側鎖に光応答性置換基として、新しくアゾベンゼンを導入した新規 *N*-ビニルアミド誘導体を合成し、そのポリマーを合成した。このポリマーの凝集構造は、光照射によって変化することを明らかにしている。

Concluding Remark では、*N*-ビニルアミド系ポリマーに対して、特に *N* 位に種々の置換基を導入したモノマーを合成し、これらの新規高分子を合成したことをまとめている。得られた高分子の感熱応答性やナノ構造体の特徴を調べ、THF を用いた水和物結晶化実験を行っている。本論文で示されているのは、複数の機能性を有する新しい高分子材料であり、ガスハイドレード生成防止剤の分子設計に新しい知見を与えるものである。実際に産油国のノルウェー国の研究者とも議論を進めることができ、考察に含められている。これらはまた、高分子設計や高分子材料など、学術的にも大きな意義がある。

(論文審査結果の要旨)

エネルギー不足を抱える本国において、エネルギー関連材料を創出し、国際連携を図るのは重要な研究課題と言える。天然ガスのパイプライン輸送において、低温・高圧条件下では、ガスハイドレードという結晶物が生成されることがある。これは、パイプラインを閉塞するリスクがあるため、ガスハイドレード生成防止剤の開発は重要である。本論文では、石油化学において必要な高分子材料の分子設計を考察した結果が、まとめられている。本論文で得られた主要な成果は以下の通りである。

1. *N*-メチル-*N*-ビニルアセトアミドや、*N*-ビニルホルムアミドを親水性モノマー成分として、疎水性成分に新しい *N*-ビニルアミド誘導体を分子設計した。これらは、主指導教員の過去の論文（2010 年 *Energy & Fuels*、2015 年 *Energy & Fuels*）の結果に基づいて、枝分かれ構造のアルキル基を導入したものである。いずれも得られた共重合体の水溶液は感熱応答性を示し、低い温度において、親水性と疎水性をバランスよく保つことが示された。高分子構造によって感熱応答性の転移挙動が異なることを見出した。

2. 市販品のガスハイドレード生成防止剤からヒントを得て、*N*-ビニルアミド系ポリマーと混合すると効果を示すオリゴエチレングリコールを、置換基として *N* 位に導入した。凝集構造を考察し、感熱応答性を評価しただけでなく、天然ガスのモデルとして有機溶媒である THF を用い、水との水和結晶の形成挙動に対する影響を調べた。置換基の構造が結晶化を抑制することを見出した。

3. 側鎖に光応答性置換基として、新しくアゾベンゼンを導入した新規 *N*-ビニルアミド誘導体を合成し、そのポリマーを合成した。このポリマーの凝集構造は、光照射によって変化することを明らかにした。

以上のように、本論文では *N*-ビニルアミド系ポリマーに対して、特に *N* 位に種々の置換基を導入したモノマーを合成し、これらの新規高分子を合成した。得られた高分子の感熱応答性やナノ構造体の特徴を調べ、THF を用いた水和物結晶化実験を行っている。本論文で示されているのは、複数の機能性を有する新しい高分子材料であり、ガスハイドレード生成防止剤の分子設計に新しい知見を与えるものである。実際に産油国のノルウェー国の研究者とも議論を進めることができ、考察に含められている。これらはまた、高分子設計や高分子材料など、学術的にも大きな意義がある。よって、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。