

論文内容要旨 (和文)

平成 17 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産 工学専攻 機能性高分子化学 講座

学生番号 05522220

氏名 LE LIEN THI NGOC



論文題目 **メタクリレート末端ポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート)棒状マクロモノマーを用いた
分岐高分子の設計と希薄溶液物性**

高分子末端に重合性官能基を有するマクロモノマーは、構造の明確な多相系グラフト高分子を合成するための building block として注目されており、これまでマクロモノマー法を用いた高分子設計法に関する多くの研究例が報告されている。しかしながら、これまで合成されたマクロモノマーは柔軟な高分子鎖からなるものに限られており、半屈曲性あるいは剛直な高分子からなるマクロモノマーの合成、およびマクロモノマーを用いた高分子設計、さらには得られた分岐高分子の希薄溶液中における形態学的研究に関しては、報告例はほとんどない。高分子の分子論的な個性が高分子鎖全体の性質に及ぼす効果を明らかにすることは学術的に基本的かつ根本的な課題である。

そこで本研究では、溶液中で 8_3 ヘリックスのコンフォメーションをとり、剛直な（半屈曲性）高分子であるポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート) (PHIC) に着目し、PHIC マクロモノマーの合成及び共重合反応性、単独重合性さらには棒状マクロモノマー側鎖からなるブラシ高分子の希薄溶液物性について詳細な検討を行った。

第二章では、*n*-ヘキシルイソシアナート (HIC) の配位リビング重合後に停止反応を用いて官能基を導入しようとする容易にバックバイティング(脱重合)が起こり、三量体を形成し、その結果低収率および低官能基導入率になることが広く認識されていた。本研究では、チタンニウムアルコキシド錯体を開始剤に用いて HIC の配位リビング重合を行い、停止法による末端官能基の導入について様々な条件下で検討を行った。その結果、酸無水物として無水酢酸、ルイス酸として三フッ化ホウ素を用いて不均一系反応を行った場合、高収率で分子量分布の狭く、かつ末端官能基導入率が 100 % のヘテロテレケリックマクロモノマーが得られることを見出した。合成したマクロモノマーの熱安定性はベンゼン中、末端封鎖していないものに比べて著しく増加することが明らかとなり、本手法を用いることによって PHIC 棒状マクロモノマーを用いた分岐高分子の設計に大きく可能性を拓くことになった。

第三章では、第二章の結果を基に、 ω -末端にアセチル基を有し、 α -末端に様々な鎖長のオキシエチレンメタクリレート基を有するマクロモノマーの合成を行い、詳細な特性化を行った。さらにマクロモノマーとメチルメタクリレート (MMA) とのラジカル共重合を行い、共重合反応性について詳細な検討を行った。特に、マクロモノマーの反応性に及ぼすマクロモノマー鎖長、オキシエチレン鎖長の効果について、棒状鎖およびオキシエチレン鎖の長さの末端メタクリレートの重合性に及ぼす効果はほとんど見られないこと、MMA に対しておよそ 50%程度まで反応性が減少することを見出した。

第四章では、合成した棒状マクロモノマーを基盤とした様々な多相系グラフト高分子の精密合成を目指して、ブロックグラフト高分子の合成法について検討を行った。具体的には、リビングラジカル重合法の中で最も適用範囲が広いと考えられる可逆的付可開裂連鎖移動重合 (RAFT 重合) に着目して検討を行った。重合条件について様々な角度から精査し、構造の明確なランダムグラフト高分子、ブロックグラフト高分子、ブロック・ランダムグラフト高分子などの種々の新規な多相系分岐高分子を精密に合成する手法を開発した。

第五章では、PHIC 棒状側鎖とポリメチルメタクリレート主鎖からなる新規な櫛型高分子を第三章で合成したメタクリレート末端 PHIC マクロモノマーを単独重合することによって合成し、希薄溶液中でのブラシ高分子の分子形態を小角 X-線散乱 (SAXS) および光散乱を用いて詳細な特性化を行った。SAXS 測定から棒状ブラシ高分子の断面の回転半径を決定し、棒状側鎖の長さの関数として纏めた。断面の回転半径の側鎖長依存性は、ミミズ鎖櫛モデルから得られる理論曲線によってよく記述できることを明らかにした。また櫛形高分子の全体の形状評価は、主鎖末端近傍の側鎖のは見出し効果を考慮した円筒シリンダーモデルを用いて定量的に解析され、櫛形高分子の形状を表わす剛直性パラメーター λ^{-1} を決定し、棒状側鎖長や屈曲性スペーサーであるオキシエチレン鎖の重合度の関数として徹底的に纏められた。主鎖の剛直性は、棒状側鎖長と共に増加すること、さらに主鎖と側鎖に適切な長さの屈曲性のスペーサーを導入することによって剛直性がさらに増加することを明らかにした。側鎖棒状高分子同士が形成する有効排除体積効果の増加によるものであると考えられた。

第六章では、本研究において見出された学術的な知見についての総括が述べられている。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 20 年 8 月 22 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 川口 正剛

副査 佐野 正人

副査 木村 宏

副査 和泉 義信

副査

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学
氏 名 Le Lien Thi Ngoc

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記する。)

Designs and Dilute Solution Properties of Branched Polymers Based on
Methacrylate-Ended Poly(*n*-hexyl isocyanate) Rodlike Macromonomers
(メタクリレート末端ポリ (*n*-ヘキシルイソシアナート) 棒状マクロモノマーを用いた分
岐高分子の設計と希薄溶液物性)

3. 審査年月日

論 文 審 査 平成 20 年 8 月 4 日 ～ 平成 20 年 8 月 22 日
論文公聴会 平成 20 年 8 月 20 日
場 所 2 号館 2-301 号室
最 終 試 験 平成 20 年 8 月 22 日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入する。)

(1) 学位論文審査 合 格
(2) 最 終 試 験 合 格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別 紙

専 攻 名	物質生産工学	氏 名	Le Lien Thi Ngoc
学位論文の審査結果の要旨			
近年の合成技術の進歩にともない、高密度に分岐した規則的櫛型高分子（ブラシポリマー）の合成が可能となり、その高分子の分子鎖形態に多くの関心が向けられている。しかしながら、これまで研究対象となってきたものは柔軟な高分子鎖からなるものが主であり、剛直鎖からなる分岐高分子については研究例がほとんどない。本博士論文は、ポリイソシアナートの剛直性に着目し、ポリイソシアナート棒状マクロモノマーの新規合成と詳細な特性化、マクロモノマーの重合反応性、RAFT 重合法によるブロックグラフト共重合体の新規合成および得られる櫛形高分子の分子形態に関して研究を行ったものであり、以下の6章からなっている。 第2章では、チタンアルコキシド錯体(IV)を開始剤に用いて <i>n</i>-ヘキシルイソシアナート(HIC)の配位リビング重合と酸無水物との停止反応をすることによって、従来その合成が困難とされてきた様々なヘテロテレケリック PHIC を合成するための手法開発について述べている。申請者は、不均一系の停止反応を新たに提案し、副反応なく高収率および高官能基化率で合成する方法を見出している。 第3章では、様々なオキシエチレン(EO)鎖を有するメタクリレート末端棒状マクロモノマーを合成し、メタクリル酸メチル (MMA) との共重合反応性を精査し、共重合反応性に及ぼす柔軟なEOスペーサーの重合性に及ぼす効果について詳細に述べている。 第4章では、付加開列連鎖移動重合法 (RAFT) を用いて、MMAと棒状マクロモノマーからなる種々の新規なブロックグラフト高分子の合成法について精査した結果が述べられている。 第5章では、様々なオキシエチレン(EO)鎖を有するメタクリレート末端棒状マクロモノマーの単独重合から合成されるロッドブラシの溶液中における分子形態について小角 x-線散乱 (SAXS) や光散乱測定を行い、棒状側鎖を有するロッドブラシの主鎖屈曲性に及ぼす効果について検討を行っている。実験結果は、円筒ミズ鎖モデルを用いて定量的に記述できることを示している。特に、主鎖と棒状側鎖の間の柔軟スペーサーが高分子鎖全体の形態に及ぼす効果について詳細にまとめられている。 第6章では、結論が述べられている。 以上、本博士論文はメタクリレート末端棒状マクロモノマーの合成、それを用いた高分子アーキテクチャ、さらに分岐高分子の希薄溶液物性について多くの新規な学術的知見を含んでいる。本論文の成果は、学術雑誌（英文4報）、投稿準備中（2報）、国際会議 Proceedings（1報）、国際会議発表（2回）、国内学会発表（11件）として発表されており、成果の公表についても十分満足できるものである。以上を総合的に判断し審査員一同は、本論文が博士論文として十分であると認め、合格と判定した。			
最終試験の結果の要旨			
当該分野の基礎、専門知識および学位論文に関連する分野についておよそ2時間におよぶ口頭試験を行い、博士(工学)として十分な知識と見識を持っていると判断し、合格とした。			