

論文内容要旨 (和文)

平成 16 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 04522203

氏 名 菊地 守也



論文題目 棒状マクロモノマーを基盤とした分岐高分子の設計と溶液性状

マクロモノマーとは、片末端に重合官能基を有するオリゴマーあるいはポリマーとして定義される。マクロモノマー法は、枝成分となるマクロモノマーが前もって特性化されており、幹成分となるコモノマーとの共重合により幹/枝組成を制御可能であるという点で、構造、組成の明確な、いわゆる“tailor-made”なグラフトポリマーを合成する際のビルディングブロックとして有用であるばかりでなく、マクロモノマー自身の高分子性にに基づく自己組織化構造に由来する種々の高分子設計が可能である。そのためこれまでに、多種多様なマクロモノマーの合成について報告がなされており、種々の多相系グラフトポリマーへと展開・応用されている。また、マクロモノマーを単独重合して得られる規則的な櫛型高分子の詳細な研究はいくつかのグループによって報告され、とても興味深いことに、溶液中側鎖間の排除体積効果によって主鎖が堅くなり半屈曲性高分子として振る舞うことが見出されている。しかしながら、これまでのマクロモノマーおよびポリマクロモノマーの研究は、柔軟な高分子鎖からなるものに限られており、剛直な高分子鎖からなるマクロモノマーの報告例は少ない。

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、棒状マクロモノマーからなる分岐高分子の分子形態を明らかにすることを目的として、棒状マクロモノマーの合成、スチレンとの共重合性、単独重合性と単独重合によって得られる分岐高分子の溶液性状について検討した。

第二章では、開始剤にチタンアルコキシド錯体(IV)を用いて *n*-ヘキシルイソシアナートの配位リビング重合することによって、高重合率かつ比較的分子量分布の狭い末端にスチリル基を 100%有する新規な PHIC マクロモノマーを合成できた。また、停止法により ω -末端にアセチル基を 100%導入した PHIC マクロモノマーも定量的に合成できた。そのマクロモノマーの形状を SEC-MALS-Vis、SAXS と粘度測

定により詳細に検討した結果、回転半径と極限粘度から求めた分子パラメーター(λ^{-1} 、 M_L 、 d 、 d_B と B)を用いて摂動ミミズ鎖モデルによって全ての分子量範囲($10^3 < M_w < 10^7$)の実験値を良く記述できた。

THF 中の λ^{-1} の値(63 nm)が n -ヘキサン中の値(86 nm)よりも小さいが、今回合成したマクロモノマーの分子量範囲($21 \leq n \leq 192$)では、THF および n -ヘキサン中棒状と近似できることが明らかとなった。

第三章では、棒状マクロモノマーとスチレンとのラジカル共重合反応性について詳細に検討を行った結果、このマクロモノマーの反応性は主に末端二重結合の反応性によって決定されていることを明らかにした。単重合性については、重合速度 R_p はマクロモノマー濃度の 1.5 乗に比例すること、開始剤濃度の 0.5 乗に比例して増加することが分かった。前者については、マクロモノマー濃度の増加に伴い溶液粘度が増加することによる拡散律速停止反応速度の減少によって説明できることがわかった。

第四章では、棒状側鎖とポリスチレン主鎖からなる円筒ブラシポリマーの分子形態を光散乱(MALS)、小角 X 線散乱(SAXS)と走査型原子間力顕微鏡(SFM)測定により詳細に検討した結果、そのブラシの断面の回転半径 $\langle R_c^2 \rangle$ は側鎖重合度の関数として表すことができ、重合度の 1 乗に比例して大きくなることが分かった。また、そのブラシの回転半径 $\langle R_g^2 \rangle_z$ は末端のはみ出しと断面の効果を考慮したシリンダーミミズ鎖モデルでよく記述でき、主鎖の堅さのパラメーターである λ^{-1} は柔軟な側鎖の値よりも大きく、側鎖長(マクロモノマー分子長)の 1 乗で増加することが分かった。さらに、SFM 観察によってシリンダーブラシ 1 分子を観察でき、その厚さは対応するマクロモノマー分子の長さの 2 倍と良い一致が得られた。

第五章では、 ω -末端にアセチル基を導入することで PHIC マクロモノマーの安定性を向上させることができ、棒状分子を側鎖に有する分岐高分子のより詳細な研究を行うことができた。その結果、星形高分子の収縮因子は、棒の理論値に近づきより縮んでいること、回転半径のデータと SAXS の散乱データから星型から櫛型への形状変化を確認することができた。

第六章では、PHIC の分解挙動を様々なアルコールを用いて検討した結果、メタノールのみで分解が起こることが分かった。また、反応時間の増加にともなって分子量の減少および分子量分布のブロード化していることから、分解反応は末端からだけではなく PHIC 主鎖にランダムに起こっていることが考えられる。

論文内容要旨 (英文)

平成 16 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 04522203

氏 名 菊地 守也



論文題目 Designs and Solution Properties of Branched Polymers Based on Rodlike Macromonomer

The novel styryl-ended poly(*n*-hexyl isocyanate) (PHIC) macromonomers (VB-HIC-*n*, where *n* is a degree of polymerization of *n*-hexyl isocyanate (HIC) and in a range from 9 to 192) with relatively narrow molecular weight distribution have been successfully prepared by the living coordination polymerization of HIC using titanium alcoxide complex as an initiator. From molecular characterization of the macromonomers by SEC-MALS, small-angle X-ray scattering (SAXS), and viscometry in tetrahydrofuran (THF) it was shown that PHIC chain in THF at 25 °C is characterized by Kuhn segment length ($\lambda^{-1} = 63$ nm), shift factor ($M_L = 725$ nm⁻¹), and hydrodynamic diameter ($d_B = 1.6$ nm). The SAXS scattering profile in *n*-hexane at 25 °C was also quantitatively described in terms of the straight cylinder model. The PHIC macromonomers, prepared in the present study, may be regarded as a rigid rod molecule in THF and *n*-hexane.

The apparent copolymerizabilities of the macromonomers were found to be almost equivalent to that of styrene, implying that the reactivity of the rodlike macromonomer is most likely determined by the chemical reactivity of the terminal double bond. The radical homopolymerizabilities of the macromonomers were also investigated at various conditions and found that the rate of polymerization (R_p) is proportional to $[M]^{1.5}[I]^{0.5}$.

Conformational properties of cylindrical brushes consisting of a polystyrene as a main chain and rodlike chains as a side chain have thoroughly been studied by SEC-MALS and SAXS in THF at 25 °C. The *n*-dependence of z-averaged mean-square cross sectional radius of gyration $\langle Rc^2 \rangle_o$ of the brush was quantitatively described by the simple additivity of $\langle Rc^2 \rangle_o = \langle Rc^2 \rangle_m + (2L)^2/12$, where $\langle Rc^2 \rangle_m$ is that of the main chain and *L* is the contour length of a rod. The molecular weight dependence of $\langle Rg^2 \rangle_z$ of the brushes in THF at 25 °C was quantitatively described in terms of the wormlike cylinder model taking into account the end effects. The parameters characteristic of the brushes (λ^{-1} , M_L , excluded-volume strength *B*) were determined and rationalized as a function of the contour length of a side rod. Stiffness (λ^{-1}) of the main chain remarkably increased with increasing side rod length *L*, with a simple powerlaw of $\lambda^{-1} \propto L^1$. Single brush of poly(VB-HIC-27) and poly(VB-HIC-46) deposited on a mica is also measured by scanning force microscopy to support the cylindrical brushes.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 19 年 2 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 長井 勝利



副査 米竹 孝一郎



副査 和泉 義信



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 専攻
氏名 菊地 守也

2. 論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

..... 棒状マクロモノマーを基盤とした分岐高分子の設計と溶液性状

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 19 年 2 月 5 日
場 所 VBL セミナーホール

4. 審査年月日

論文審査 平成 19 年 1 月 23 日 ~ 平成 19 年 2 月 13 日
最終試験 平成 19 年 2 月 14 日 ~ 平成 19 年 2 月 21 日

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

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

7. 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	菊地 守也
学位論文の審査結果の要旨			
<p>近年、合成技術の発達にともない規則的な櫛型高分子の合成がマクロモノマー法によって可能となり、その高分子の分子鎖形態に多くの関心が集まっている。本研究は、棒状マクロモノマーの新規合成と詳細な特性化、マクロモノマーとスチレンとの共重合反応性、単独重合性、棒状分子を側鎖に有する新規な分岐高分子の分子形態に関して研究を行ったものである。</p> <p>第二章では、開始剤にチタンアルコキシド錯体(IV)を用いて n-ヘキシルイソシアナート(HIC)の配位リビング重合することによって、高重合率かつ比較的分子量分布の狭い末端にスチリル基を100%有する新規な PHIC マクロモノマーの合成に成功した。また、回転半径と極限粘度の分子量依存性と SAXS データの散乱プロファイルから、合成したマクロモノマーの分子量範囲 ($21 \leq n \leq 192$) では、THF および n-ヘキサン中で棒状と近似できることを明らかにした。</p> <p>第三章では、棒状マクロモノマーとスチレンとのラジカル共重合反応性は主に末端二重結合の反応性によって決定されていることを明らかにした。また、単独重合性に関しては、重合速度 R_p はマクロモノマー濃度の1.5乗に比例すること、開始剤濃度の0.5乗に比例して増加することが分かった。前者については、マクロモノマー濃度の増加に伴い溶液粘度が増加することによる拡散律速停止反応速度の減少によって説明できることを明らかにした。</p> <p>第四章では、棒状マクロモノマーを単独重合して得られる櫛型高分子は溶液中で半屈曲性の高分子として振舞うこと、主鎖の剛直性は側鎖重合度の増加とともに増加することが明らかにした。また、同じ長さを持つ柔軟な高分子鎖を側鎖に有するよりも棒状鎖を有する方が主鎖の剛直性をより増加させることを明らかにした。さらに、原子間力顕微鏡観察によって櫛形高分子1分子が観察され、溶液物性から得られる分子パラメーターと良い一致が得られた。</p> <p>第五章では、ω-末端にアセチル基を導入することで PHIC マクロモノマーの安定性を向上させることができ、棒状分子を側鎖に有する分岐高分子のより詳細な研究を可能にした。その結果、回転半径、第二ビリアル係数と SAXS データの散乱プロファイルから主鎖重合度の増加と共に星型から櫛型鎖へ形状変化していることを明らかにした。</p> <p>第六章では、PHIC の分解挙動を様々なアルコールを用いて検討した結果、その分解はメタノールのみで起こること、PHIC 主鎖にランダムに起こっていることを明らかにした。</p> <p>以上のように、本研究は棒状マクロモノマーについて高分子鎖の剛直性と重合反応性との関連を明らかとし、棒状分子を側鎖に有する分岐高分子の分子鎖形態に関する多くの学術的知見を得ている。本論文の成果は、学術雑誌(英文3報)、国際学会発表(2回)、国内学会発表(24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。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>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であると判断し、合格とした。</p>			