

# 論文内容要旨 (和文)

平成25年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 機能高分子分野

氏 名 齋藤 悠太



論 文 題 目 : 主鎖の一次構造がロッドブラシの立体配座特性に及ぼす効果

片末端に重合性官能基を有するマクロモノマーを単独重合することによって得られるポリマクロモノマーは、前もって特性化されている側鎖を均一かつ高密度にグラフトした分岐高分子である。この特徴的な構造からポリマクロモノマーは、円筒ブラシやブラシポリマーと呼ばれている。ブラシポリマーの主鎖は、元々柔軟な主鎖であっても側鎖間の排除体積効果によって剛直性が付与され、溶液中や固体状態において半屈曲性高分子として振る舞うことがこれまでの研究によって明らかになっている。しかしこれまでのほとんどの研究例は、主鎖、側鎖共に柔軟な高分子鎖からなるものがほとんどであった。

申請者の研究室グループではスチリル末端を有する棒状ポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート)(PHIC)マクロモノマーの合成と、その PHIC マクロモノマーを単独重合することで得られる”ロッドブラシ”の希薄溶液物性に関する報告を行ってきた。ロッドブラシの主鎖の剛直性は、同じ側鎖長において柔軟な側鎖を有するブラシポリマー (フレキシブルブラシ) と比較して大きいことを明らかとしてきた。しかし、ブラシポリマーの拡がりに関して主鎖の一次構造の影響を系統的に研究した例はなく、未だにブラシポリマーの分子鎖形態に及ぼす主鎖と側鎖の関係は明らかになっていない。本論文では、ロッドブラシの分子鎖形態に及ぼす主鎖の一次構造、末端の構造、主鎖と側鎖の間の柔軟鎖の導入による影響について詳細かつ系統的な研究を行い、解明を試みた。

二章では、ロッドブラシの主鎖の一次構造の影響について検討を行った。メタクリレートタイプの PHIC マクロモノマーは、チタンアルコキシド錯体を用いて、HIC の配位リビング重合によって 26~110 の重合度範囲で合成した。その PHIC マクロモノマーの単独重合条件を検討することで分子鎖形態評価に適したロッドブラシを合成することができた。得られたロッドブラシは、小角 X 線散乱 (SAXS)、多角度光散乱検出器を備えたサイズ排除クロマト

グラフィー (SEC-MALS)、原子間力顕微鏡 (AFM) 測定によって詳細に特性化した。SAXS 測定によって評価したロッドブラシの断面の回転半径は、側鎖重合度の約 1 乗に比例して増加し、wormlike comb モデルによって表すことができた。ロッドブラシにおける主鎖の剛直性パラメーター $\lambda^1$ の値は、SEC-MALS 測定により得られた回転半径の分子量依存性と散乱因子を末端のみ出しを考慮した摂動円筒ミミズ鎖モデル解析により決定した。得られたポリメタクリレート主鎖(側鎖重合度  $N_s = 26$  のとき  $\lambda^1 = 48$  nm)の $\lambda^1$ の値は、同じ側鎖長を有するポリスチレン主鎖 ( $N_s = 21$  のとき  $\lambda^1 = 25$  nm)の $\lambda^1$ よりも大きい。また、既報のポリスチレン主鎖の $\lambda^1$ の値は、側鎖重合度の 1.0 乗に比例して増加するのに対して、ポリメタクリレート主鎖の $\lambda^1$ の値は、側鎖重合度の 1.5 乗に比例して増加することが分かった。また、合成したロッドブラシに主鎖の立体規則性はラジカル重合で合成した PMMA と同様の値であった。さらに、AFM 測定によりロッドブラシを一分子で観察でき、求めた持続長は溶液中で決定した値と良い一致が得られた。

三章では、ロッドブラシの主鎖と側鎖の間の柔軟鎖の影響について検討を行った。柔軟鎖としてオキシエチレン鎖  $m$  を用いて、 $m = 2, 4.5, 8$  の異なるロッドブラシを合成することに成功した( $m = 2$ ;  $N_s = 31, 40, 53, 59$ ,  $m = 4.5$ ;  $N_s = 31, 34, 39, 49$ ,  $m = 8$ ;  $N_s = 29, 43, 54, 59$ )。オキシエチレン鎖長の異なるロッドブラシの $\lambda^1$ の値は、上記と同様に回転半径の分子量依存性と散乱因子を適切なモデル解析により決定した。これらロッドブラシの $\lambda^1$ の値は、同じ側鎖重合度においてオキシエチレン鎖数の増加とともに若干増加することが分かった。また、 $m = 8$  のロッドブラシの $\lambda^1$ の値は、 $m = 1$  よりも小さいことがわかった。

四章では、ロッドブラシの $\alpha$ および $\omega$ -末端の影響について検討を行った。アクリレート末端や $\omega$ -末端を H-末端で停止したマクロモノマーの合成に成功した (アクリレート末端;  $N_s = 24, 31, 34, 42, 46, 67$ , H-末端;  $N_s = 27, 30, 38, 43, 59, 69$ )。アクリレートタイプのマクロモノマーは高分子量帯の試料を得ることが非常に困難であった。上記と同様に回転半径の分子量依存性と散乱因子を適切なモデル解析により決定した。この2つのロッドブラシの主鎖剛直性は二章で合成した  $m = 1$  と同様の値を示したことから、 $\alpha$ -メチル基や $\omega$ -末端の影響は小さいことが実験的に確認された。

以上の結果より、ロッドブラシの主鎖の一次構造が立体配座特性に支配的な役割を演じていることが明らかとなった。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2016年 2月 10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 ..... 印  
 副査 ..... 熊木 治郎 ..... 印  
 副査 ..... 羽場 修 ..... 印  
 副査 ..... 鳴海 敦 ..... 印  
 副査 ..... ..... 印



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

論文申請者	有機材料工学専攻・機能高分子分野		氏名	齋藤 悠太
論文題目	主鎖の一次構造がロッドブラシの立体配座特性に及ぼす効果			
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2016年 1月 26日～ 2016年 2月 8日	
論文公聴会	2016年 2月 8日	場 所	工学部 百周年記念会館 セミナー室	
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2016年 2月 8日	

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本学位論文は、ブラシ状または櫛形分岐高分子の立体配座特性が何によって決定されているのかについて詳しく研究した内容を纏めたもので、以下の7章から構成されている。

第1章では、本研究の研究背景、研究目的、本論文の研究概要が記述されている。第2章では、ポリメタクリレート主鎖からなるブラシポリマーの合成とその分子鎖形態を精緻かつ詳細に特性化を行い、ブラシの形態を表す剛直性パラメーター ( $\lambda_M$ ) がポリスチレン主鎖のものより大きく、かつ側鎖長依存性も大きく異なることを実験的に明らかにしている。また、ブラシポリマーにおいて微量成分である主鎖の1次構造が、分子鎖形態全体を決定していることを明らかにしている。第3章では、第2章で得られた実験結果が何に基づくものであるのか、主鎖および側鎖末端の置換基の構造の違いの効果について検討を行い、主鎖置換基や側鎖末端の違いは主鎖剛直性にほとんど影響を及ぼさないことを明らかにしている。第4章では、主鎖と側鎖の間の柔軟なオキシエチレン鎖の効果について検討を行っている。第5章では、ポリメタクリレート主鎖の立体配座特性に及ぼす長鎖アルキル鎖の効果を調べるために、ポリラウリルメタクリレート、ポリステアリルメタクリレートについて詳細な特性化を行い、剛直性パラメーターを決定している。第6章では、第2章から5章までの実験結果を整理し、ロッドブラシポリマーの主鎖剛直性が側鎖のかさ高鎖  $V_s$ 、主鎖の太さおよびグラフト密度を用いて統一的に記述できることを明らかにしている。また、これまで報告されているフレキシブルブラシも同様に解釈され、グラフト高分子の主鎖剛直性に関する普遍理論の構築を行っている。第7章では、本学位論文の総括を行っている。

本学位論文は、グラフト高分子の立体配座特性に及ぼす因子を分子論的に明らかにし、主鎖の剛直性が従来の排除体積効果理論ではなく側鎖の立体障害によって決定されていることを実験的に証明したものであり、当該分野の学術的進歩に大きく貢献するものである。本学位論文の内容は、筆頭著者として2報の英文学術論文に掲載され、2報が投稿準備中、招待講演1件、国際会議7件、国内発表15件で報告されている。

以上のことより、審査基準を満たしており、合格と判断した。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文に関連した専門分野について口頭試問により行った。その結果、当該分野の学力、論理的思考力、実践力において博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格とした。