Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Molecular Recognition and Structural Change of Porous Isotactic Poly (methyl methacrylate) Thin Films
Author(s)	Kamei, Daisuke
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/26259
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

様式3

論　文　内　容　の　要　旨

〔題　　名〕

Studies on Molecular Recognition and Structural Change of Porous Isotactic Poly(methyl methacrylate) Thin Films

(イソタクチックポリメタクリル酸メチル多孔性薄膜の分子認識と構造変化に関する研究)

学位申請者　　亀井　大輔

本学位論文は、交互積層法によるステレオコンプレックス薄膜形成を用いたイソタクチックポリメタクリル酸メチル（*it*-PMMA）多孔性薄膜に関する研究である。この多孔性薄膜中で達成される立体特異的テンプレート重合は、従来の精密重合と比べて完全に異なるアプローチで高分子構造を制御可能であるが、その反応メカニズムは不明であり再現性を得ることは容易ではなかった。そこで、テンプレート重合反応場のナノ空間とその安定性（構造変化）、および多孔性薄膜内での*it*-PMMAと重合分子との相互作用（分子認識）に関する研究を行った。

第１章　*it*-PMMA 多孔性薄膜への *st*-PMAA の再取り込みにおけるメカニズム解析

多孔性薄膜を構成している*it*-PMMA鎖の構造解析と、テンプレート重合のモデルとしてシンジオタクチックポリメタクリル酸（*st*-PMAA）の再取り込みによる分子認識実験より、重合反応場を提供する多孔性薄膜の構造と安定性について特にナノレベルで検討を行った。*it*-PMMAに対するアセトニトリルの溶媒和は多孔性薄膜においてナノ空間を閉ざす*it*-PMMA 再配列を引き起こすのに対し、水溶媒条件下ではナノ空間は変化せず多孔性を維持できることを明らかにした。

第２章　*it*-PMMA 結晶化により誘起される積層膜表面の形態変化

溶液重合では存在しない基板がもたらす影響を、巨視的な視点から観察した。マイクロメートルスケールの構造変化を、走査型電子顕微鏡 、X 線光電子分光、動的光散乱測定により明らかにした。*it*-PMMA 結晶化に伴い、水晶発振子基板上では突起物が出現して一部に基板がむき出しになる変化が明らかとなり、さらに、シリカ粒子を基板に用いると積層膜同士の融合が観察され、分散性が低下することが明らかとなった。

第３章　テンプレート重合メカニズムの検討

従来知られているテンプレート重合機構のうち、オリゴマー吸着に基づく Pick-up 機構あるいはモノマー吸着に基づく Zip 機構のどちらで進行するのかを調べることを目的として、種々のビニルモノマーやそのオリゴマーの吸着実験および種々のビニルモノマーの重合を行った。テンプレート重合が達成されるメタクリル酸の*it*-PMMA 多孔性薄膜に対する特異的な吸着能はほとんどなく、3 量体となってはじめて一定量吸着し、Pick-up 機構であることを示した。一方、*it*-PMMA 多孔性薄膜内における重合では、モノマーの化学構造においてわずかな嵩高さの違いが重合反応性に大きく影響することを明らかにした。

本学位論文で研究した*it*-PMMA多孔性薄膜内における立体特異的テンプレート重合のメカニズム検討は、天然高分子の有する完全構造制御に迫る第一歩であると言える。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　亀井　大輔　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
主 査	教授	明石　満
副 査	教授	安蘇　芳雄
副 査	教授	関　修平

論文審査の結果の要旨

本学位論文は、交互積層法によるステレオコンプレックス薄膜形成を用いたイソタクチックポリメタクリル酸メチル（*it*-PMMA）多孔性薄膜に関するものである。この多孔性薄膜中で達成される立体特異的テンプレート重合は、従来の精密重合と比べて完全に異なるアプローチで高分子構造を制御可能であるが、その反応メカニズムは不明であり再現性を得ることは容易ではない。本学位論文では、テンプレート重合反応場のナノ空間とその安定性（構造変化）、および多孔性薄膜内での *it*-PMMA と重合分子との相互作用（分子認識）に関する研究が行われている。

（1）多孔性薄膜を構成している *it*-PMMA 鎖の構造解析と、テンプレート重合のモデルとしてシンジオタクチックポリメタクリル酸（*st*-PMAA）の再取り込みによる分子認識実験より、重合反応場を提供する多孔性薄膜の構造と安定性について特にナノレベルで解析が行われている。*it*-PMMA に対するアセトニトリルの溶媒和は多孔性薄膜においてナノ空間を閉ざす *it*-PMMA 結晶化を引き起こすのに対し、水溶媒条件下ではナノ空間は変化せず多孔性を維持できることが明らかにされている。

（2）溶液重合では存在しない基板がもたらす影響を、巨視的な視点から分析されている。マイクロメートルスケールの構造変化を、走査型電子顕微鏡 、X 線光電子分光、動的光散乱測定により明らかにされている。*it*-PMMA 結晶化に伴い、 水晶発振子基板上では突起物が出現して一部に基板がむき出しになる変化が示されている。さらに、シリカ粒子を基板に用いると積層膜同士の融合が観察され、分散性が低下することが明らかにされている。

（3）従来知られているテンプレート重合機構のうち、オリゴマー吸着に基づく Pick-up 機構あるいはモノマー吸着に基づく Zip 機構のどちらで進行するのかを調べることを目的として、種々のビニルモノマーやそのオリゴマーの吸着実験および種々のビニルモノマーの重合が行われている。テンプレート重合が達成されるメタクリル酸の *it*-PMMA 多孔性薄膜に対する特異的な吸着能はほとんどなく、3 量体となってはじめて一定量吸着し、Pick-up 機構であることが示されている。一方、*it*-PMMA 多孔性薄膜内における重合では、モノマーの化学構造においてわずかな嵩高さの違いが重合反応性に大きく影響することが明らかにされている。

以上のように、本論文は *it*-PMMA 多孔性薄膜内における立体特異的テンプレート重合のメカニズムを示しており、本テンプレート重合は従来の精密重合と比べて完全に異なるアプローチで高分子構造を制御可能であるため、天然高分子の有する完全構造制御を理解する上で重要である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。