The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	立体規則性均一ポリマーアーキテクチャーの構築
Author(s)	西浦, 崇文
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/26266
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式3

論　文　内　容　の　要　旨

〔　題　　名　〕　立体規則性均一ポリマーアーキテクチャーの構築

学位申請者　西浦　崇文

本博士論文は、末端に水酸基などの官能基を有するポリメタクリル酸メチル（PMMA）の超臨界流体クロマトグラフィー（SFC）を用いた重合度分別による末端反応性均一ポリマー（分子量分布を持たないポリマー）の単離、それらをビルディングブロックとしたブロック、星型等の構造をもつ均一ポリマー構造体の構築、ならびに分子量分布の存在のためにこれまで明確に観測できなかったポリマーの構造 - 物性相関を明らかにすることを目的とした均一ポリマー構造体を試料に用いた物性の検討についてまとめたものである。

イソタクチック(*it*-)PMMAとシンジオタクチック(*st*-)PMMAはアセトンやトルエンなどの特定の溶媒中で混合するか、固体混合物を熱処理することによってステレオコンプレックスと呼ばれる高分子錯体を形成することが知られている。分子内に*it*-PMMAブロックと*st*-PMMAブロックを有するステレオブロックPMMAは、分子間と分子内でコンプレックスを形成する可能性があるが、これまで間接的な実験結果しか得られていなかった。本研究では均一*st*-PMMA-OHと*it*-PMMA-OHをカップリングさせることで均一ステレオブロックPMMAを合成し、サイズ排除クロマトグラフィーを用いて分子間ならびに分子内のステレオコンプレックスの流体力学的体積の差を観測・定量することに成功した。

3本鎖の均一星型PMMA（3-*star*-PMMA）の還元粘度を相当する直鎖状PMMAと比較し、分岐効果ならびに分枝の立体規則性が与える影響を検討した。

3本の分枝の長さが等しい「規則性」3-*star*-PMMAとそれと同じ分子量を有しているが分枝の長さに違いがある「不規則性」3-*star*-PMMAとの間で流体力学的体積ならびに還元粘度を比較・検討し、分子量分布のあるポリマーでは、重合度の異なる同族体間の物性の差に覆い隠されてしまい観測がほとんど不可能であった微小な物性の差を初めて明確に観測することに成功した。

ステレオブロックPMMA同様、分子内でステレオコンプレックスの生成が起こることが期待される3-*star*-PMMA、「均一ステレオスターPMMA」の合成も行った。分子内にそれぞれの分枝の含有比によって分子内ステレオコンプレックスの形成様式に明確な違いがみられた。

均一PMMAマクロモノマーの単独重合で均一くし型ポリマーを合成した。マクロモノマーの重合で得られるくし型ポリマーは重合度の増加にともなって分岐点が増加し、溶液中での形態が変化していくことが知られているが、均一ポリマーを用いることで、この変化を明瞭に観測することに成功した。

マクロモノマーの重合は、分子量分布を有する通常のマクロモノマーを用いた場合、狭義には多成分の共重合となり、重合生成物は側鎖・主鎖ともに分布を有する非常に多彩な成分からなる混合物となる。「互いに素」（最大公約数が１）な組み合わせの重合度を有する二種類の均一マクロモノマーを用いて、本来の意味でのマクロモノマーの二元共重合を行い、各生成物がSFCで分離できることを明らかにした。

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　西　浦　崇　文　）			
	（職）	氏　名	
論文審査担当者	主 査　教 授	北 山 辰 樹	
	副 査　教 授	戸 部 義 人	
	副 査　教 授	直 田 健	
	副 査　教 授	佐 藤 尚 弘	（理学研究科）

論文審査の結果の要旨

本論文は，超臨界流体クロマトグラフィー(SFC)による重合度分別によって，末端に水酸基などの官能基を有するメタクリル酸メチルの均一ポリマーを単離し，それらを構成単位としてブロックポリマー，星型ポリマー等のより複雑な均一ポリマー構造体を構築し，従来，合成高分子に不可避な分子量分布の存在によって不明確であったポリマーの構造―物性相関，とりわけ立体規則性ポリマー特有の会合現象を明らかにしたものである。

第１章で研究の背景ならびに高分子科学研究における均一ポリマーの重要性を総括的に述べたのち，第２章では，分子内にイソタクチックPMMAブロックとシンジオタクチックPMMAブロックを有する均一ステレオブロックPMMAを合成し，溶液中での分子間ならびに分子内のステレオコンプレックス形成に基づく形態変化をサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）によって観測することに成功し，分子内コンプレックス形成によってポリマー鎖が収縮することを明確にした。このほか，両ブロックの結合単位の構造の影響についても興味ある結果を見出している。

第３章では，核(core)から3本の枝ポリマー(arm)が放射状に延びた３本鎖均一星型ポリマーに拡張し，ステレオブロックPMMA同様，分子内でステレオコンプレックスが生成することのみならず，イソタクチックPMMA鎖（I）とシンジオタクチックPMMA鎖（S）の比によって，コンプレックスの形成様式に明確な違いがみられ，I:S=1:2の均一星型ポリマーはI:S=2:1のものより，収縮の度合いが強く，コンプレックス形成に3本のPMMA鎖がすべて関与しうることを明らかにした。このほか，枝の長さが等しい「規則性」均一星型ポリマーと長さに違いのある「不規則性」星型ポリマーでは分子量が完全に同一でも分岐による粘度低下効果が異なるなど，均一ポリマーなしには得がたい，微細な構造の影響を明らかにしている。

第４章では，分岐ポリマーの一種である櫛型ポリマーを均一PMMAマクロモノマーの重合によって合成し，重合度の増加すなわち枝の数の増加に伴う溶液中での形態変化を粘度測定から明らかにしている。さらに，重合度のみが異なる２種類の均一マクロモノマーの共重合の生成物分布をSFCで求めることにより，反応性の違いの有無を調べる手法を提示している。

これら各章に記載の成果は，第２章　２編，第３章　３編，第４章　２編の計７編の学術論文として公表されており，精密重合技術の成果を取り入れた末端反応性立体規則性ポリマーの合成法と，超臨界流体クロマトグラフィー（SFC）による高度分離技術を生かした他に類例のない研究結果で，高分子科学の精緻化に寄与するところ大であり，博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。