



Title	Viscoelasticity and Molecular Dynamics of Bottlebrush-Like Polymacromonomers
Author(s)	岩脇, 寛
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/60105
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【52】			
氏 名	い わ 岩	わ き 脇	ひろし 寛
博士の専攻分野の名称	博 士（理学）		
学 位 記 番 号	第 2 5 8 3 3 号		
学 位 授 与 年 月 日	平 成 25 年 3 月 25 日		
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻		
学 位 論 文 名	Viscoelasticity and Molecular Dynamics of Bottlebrush-Like Polymacromonomers (ボトルブラシ状ポリマクロモノマーの粘弾性と分子ダイナミクス)		
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 井 上 正 志 (副査) 教 授 佐 藤 尚 弘 教 授 今 田 勝 己		

論 文 内 容 の 要 旨

ボトルブラシ状ポリマクロモノマー（bPM）は、長い主鎖と非常に密な枝鎖からなる分岐高分子で、末端に重合可能基をもった分子量数千のマクロモノマーを重合することによって合成される。分岐密度が非常に高いため、枝鎖－枝鎖間や枝鎖－主鎖間には強い運動相関が働き、分岐のない線状高分子や分岐の少ない高分子に比べて複雑なダイナミクスを示す。私の研究では、非常に密な分岐構造による bPM のダイナミクスへの影響を明らかにすることを目的とし検討を進めてきた。

bPM ダイナミクスに及ぼす密な分岐構造の影響を調べるため、主鎖および枝鎖がポリスチレン（PS）からなる PS-PS-bPM を用いた。PS は水素結合や双極子－双極子相互作用といった分子内および分子間相互作用が生じないため、密な分岐構造の影響のみを調べることができる。bPM の分子運動は、粘弾性測定から得られる bPM の粘弾性挙動から検討した。しかし粘弾性測定からは、bPM の主鎖の緩和成分と枝鎖の緩和成分の足し合わせた結果が得られるため、密な分岐構造の各運動成分に対する影響を調べることは困難である。

そこで、本研究では流動光学的手法を用いて、各運動成分のダイナミクスについて詳細に議論することを目指した。流動光学的手法とは、力学的なレオロジー測定に物質の構造を解明する工学的測定を組み合わせた方法である。流動光学的手法を用いることにより、応力とひずみの関係に加えて、分子鎖の配向に関する情報を得ることができる。光学的測定として、本研究では複屈折測定を採用した。応力と複屈折はどちらも高分子鎖が配向することによって生じ、両者のあいだには応力光学則と呼ばれる比例関係が成立する。緩和機構が異なる場合、応力光学係数と呼ばれる比例係数はそれぞれの緩和機構によって異なる符号や値となる。bPM の場合、単純な応力光学則が成立しなかったことから、主鎖成分と枝鎖成分は緩和機構が異なることがわかった。それぞれの運動成分の応力光学係数を考慮した修正応力光学則を用いることにより、bPM の応力と複屈折を結びつけることができる。さらにこの関係から、各運動成分の足し合わせであった応力を成分ごとに分離することに成功した。

枝鎖長を変えた種々の bPM について、枝鎖が長くなると緩和した枝鎖は球状のランダムコイルではなく、主鎖に対して垂直方向に約 10%ひずんだ楕円球状の形態をとっていることがわかった。そのため枝鎖間の相互作用が強くなり、主鎖のセグメントサイズが線状 PS に比べて約 10 倍大きくなることや、枝鎖には協同的な運動の相関が約 30 本の範囲に及んでいることがわかった。

枝鎖末端が多い bPM では、同じ分子量の線状高分子と比べると、運動の自由度が大きい末端部の影響が顕著に現れると予想できる。そこで枝鎖の末端基に PS との相溶性が低い butyl 基を導入した bPM について検討した。butyl 基末端の bPM では、主鎖セグメントのサイズが約半分に小さくなることがわかった。これは、主鎖の周辺において butyl 基同士が集合することで、枝鎖の形態がより球状に近づき、枝鎖間の相互作用が弱くなったためであると考えられる。

以上の結果から、流動光学的手法を用いることで、密な分岐構造に由来する相互作用が主鎖や枝鎖のダイナミクスに対して明らかな影響を与え、分岐高分子の剛直性の高さなどの起源となっていることが明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

繰り返し単位ごとに長い枝鎖をもつボトルブラシ状ポリマクロモノマー (bPM) では、枝鎖間の排除体積効果により主鎖の剛直性が増し、回転半径が増加する。このように、枝鎖間の排除体積効果が bPM の静的な構造に影響を及ぼすことはすでに明らかにされているが、排除体積効果が動的な性質、たとえば分子運動性にも影響を及ぼすことは、想像されてはいるものの、有効な研究手段がなく未解明のまま残されていた。岩脇寛君は、排除体積効果が bPM の分子運動性へ及ぼす効果を解明するために、流動光学的手法 (流動複屈折) の利用を提案し、主鎖と枝鎖の各運動成分を分離・評価することに成功し、詳細な検討を行った。以下に、その概要を記す。

1) 主鎖および枝鎖がすべてポリスチレン (PS) からなる PS-PS-bPM について、粘弾性と複屈折の同時測定を行った結果、枝鎖成分の複屈折は線状 PS と同じく負の値であったのに対して、主鎖成分のそれは正であることを明らかにした。この結果から、枝鎖が長くなると緩和した枝鎖は球状のランダムコイルではなく、主鎖に対して垂直方向に約 10% ひずんだ楕円球状の形態をとっていることを示した。さらに、同時測定の結果から修正応力光学則 (MSOR) を用いれば、主鎖と枝鎖の運動を分離評価することが可能であることを示した。

2) 枝鎖長を変えた種々の PS-PS-bPM を用いて、それぞれの主鎖成分および枝鎖成分を分離・検討した結果、主鎖の動的剛直性が線状 PS に比べて約 10 倍大きくなることや、排除体積効果により枝鎖には 30 本程度の範囲に協同的な運動の相関が及んでいることを明らかにした。また、長い枝鎖の場合、溶液系とは対照的にバルク系では鎖の相互侵入により排除体積効果の遮蔽が生じることを明らかにした。

3) PS の枝鎖とポリイソブレン (PI) の主鎖からなり、主鎖に対して平行なマクロ双極子を有する PS-PI-bPM を用いて、粘弾性と複屈折の測定に加えて誘電緩和測定を行った。誘電緩和測定から検出した主鎖成分の緩和と、MSOR を用いて分離した主鎖成分の粘弾性緩和が一致したことから、MSOR を用いた運動成分の分離方法が矛盾なく行われていることを実証した。

4) 枝鎖長が等しく、枝鎖末端基の構造が異なる二種類の bPM では、粘弾性挙動には違いが見られないが、複屈折測定の結果には末端基の違いに由来する顕著な影響が現れることを示した。末端基部と枝鎖部分との相溶性が悪い場合、bulk では枝鎖が収縮した形態をとっていること、さらにこの理由により排除体積効果が弱められ、主鎖の動的剛直性、枝鎖の協同運動性が低下することを明らかにし、末端基の化学構造が分子運動性に影響を与えることを初めて定量的に明らかにした。

以上の成果は、排除体積効果が bPM の分子運動性に与える影響について、世界に先駆けて系統的に明らかにしたものである。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。