

氏 名	やまもと みのる 山本 稔
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 594 号
学位授与の日付	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専 攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学 位 論 文 題 目	Polymeric Materials Design by Macromonomers (マクロモノマーによる高分子材料設計)
審 査 委 員	(主査)教授 塚原安久 教授 篠田雅彦 教授 一ノ瀬暢之

論文内容の要旨

マクロモノマーは、マクロイニシエーター・マクロイニファーターなどの反応性オリゴマー・ポリマーの一種であり、種々の構造の高分子化合物を構築する上で大変有用である。特に、様々な組み合わせの異種ポリマー鎖からなるグラフトポリマーの合成の際の有用なビルディングブロックとして研究が行われてきた。しかしながら、重縮合系のマクロモノマーや α -末端を官能基化したマクロモノマーの報告例は少なく、また、マクロモノマーの重合反応生や応用についても不明な点が多くさらなる研究が必要とされている。

このような背景から本論文ではマクロモノマーを用いた高分子材料の設計について検討を行っている。論文は全体で 4 章からなっている。第 1 章は、緒言であり本研究の背景と目的、マクロモノマーの特徴とこれを用いた高分子設計の概念および本論文の構成について述べている。

第 2 章では、多相系光学材料の設計を目的として研究報告の少ない重縮合系マクロモノマーを用いた新規グラフトポリマーの合成について述べている。具体的には、リビングラジカル重合開始剤である 2,5-ジメトキシベンジルブロミドを合成し、それを用いて CuBr と 2,2'-ビピリジン存在下でスチレンのリビングラジカル重合 (ATRP) を行い、末端に重縮合性官能基の前駆体である 2,5-ジメトキシベンジル基の付いた分子量分布の狭いポリスチレンプレポリマーを合成している。また、このプレポリマーの脱アルキル化反応によって末端ジオール型の重縮合型ポリスチレンマクロモノマーを合成している。さらに得られたマクロモノマーを用いて、相間移動触媒存在下でビスフェノール A とビスフェノール A ビスクロロフォルメートとを用いて界面重縮合させることによって、主鎖がポリカーボネート鎖、側鎖がポリスチレン鎖であるグラフトポリマーを合成している。このポリマーのキャストフィルム試料の DSC 測定を行って多相構造を有するポリマーアロイを得ることができたことを述べており、光学材料用への応用が期待される。

第 3 章では、 α -末端を官能基化したマクロモノマーの合成とマクロモノマーの単独重合による官能基化した分子プラシポリマーの合成について述べている。 α -末端を官能基化したマクロモノマーとして α -末端にフェロセンユニットのついたポリスチレンマクロモノマーの合成を行った。まず、リチオ化フェロセンを用いたスチレンのリビングアニオン重合挙動を検討し、リチオ化フェロセンが分子量分布が比較的単分散なポリマー生成物を与えること、また、モノマー量の増加とともに分子量が増加することを見出し、この結果をもとに、 α -末端にフェロセンユニットのつ

いたポリスチレンマクロモノマーの合成に成功した。具体的には、まず *s*-ブチルリチウムとテトラエチレンジアミン(TMEDA)を用いてリチオ化したフェロセンを合成し、これを用いて種々の条件でスチレンのリビングアニオン重合を行って開始末端にフェロセニル基のついたポリスチレン(PSt-fc)を合成し、同時にリビングアニオン重合挙動について検討した。また、PSt-fc のリビングポリマーにエチレンオキシドと停止剤である塩化メタクリロイルを反応させて、 α -フェロセニル- ω -メタクリロイロキシエチルポリスチレンマクロモノマー(MA-PSt-fc)を合成した。さらに、得られたマクロモノマーのラジカル重合によって、側鎖にフェロセニル基のついたポリマクロモノマーを合成した。この研究成果により、分岐鎖末端にフェロセンを導入した末端官能性多分岐ポリマーの合成ルートが確立でき、新しい機能性材料として有用な含金属ポリマーの設計において意義があると考えられる。

第4章では、マクロモノマー法によるグラフトポリマーの応用としてピレンユニット含有グラフトポリマーによる複合材料中におけるカーボンナノチューブの分散性の向上について述べている。ここでは、 ω -メタクリロイルポリエチレンオキシドマクロモノマー(MA-PEO)および ω -メタクリロイロキシエチルポリスチレンマクロモノマー(MA-PSt)ならびに1-ピレニルメチルメタクリレート(PyMMA)を合成し、これらの共重合によりピレン含有量の異なる含ピレンユニットグラフトポリマーであるポリ(MA-PEO 1100-*co*-PyMMA)ならびにポリ(MA-PSt2300-*co*-PyMMA)を合成している。また、比較のために、末端にピレニル基を有する直鎖 PEO を *t*-BuOK を開始剤、1-ブロモピレンを停止剤としてリビングアニオン開環重合で合成している。得られたそれぞれのグラフトポリマーとカーボンナノチューブ(MWCNT)とを溶媒中にて混合し、超音波処理を行ったところ、ピレンの含有量が増加するにつれて MWCNT の分散性が向上した。また、ポリスチレンのフィルム中での MWCNT の分散挙動について検討を行い、TEM 観察より含ピレンユニットグラフトポリマーであるポリ(MA-PSt2300-*co*-PyMMA)で MWCNT のポリマーマトリックス中の分散性の向上が確認された。また、TGA 測定および UV 測定においてもこれらの結果が確認され、ピレンユニット含有グラフトポリマーが MWCNT の分散性の向上に有用であることが示された。

論文審査の結果の要旨

マクロモノマーは、重合性官能基とテイル鎖から成り、異なる反応性と様々な性質のポリマー鎖の組み合わせが可能であり、種々のグラフトポリマーの合成やより複雑な特殊構造高分子の構築のためのビルディングブロック（部品）として大変有用である。本論文では、重縮合型マクロモノマーを用いて光学材料への応用が期待されるポリカーボネートとポリスチレンとのアロイ化を目的としてこれらの成分からなるグラフトポリマーの合成を検討し、報告例の少ない重縮合型マクロモノマーの合成と界面重縮合を組み合わせて目的のグラフトポリマーを得ている。また、酸化還元特性や触媒として有用なフェロセンをリチオ化したモノリチオ化フェロセンを開始剤としてスチレンのリビングアニオン重合について検討し、モノリチオ化フェロセンがスチレンのリビングアニオン重合に有用であること、さらに、この結果を用いて α -末端にフェロセニル基、 ω -末端にメタクリロイル基を有するポリスチレンマクロモノマーを合成し、これを単独重合することにより、全ての枝鎖末端にフェロセニル基を有する分子ブラシ状の高密度多分岐ポリマーの合成を行っている。さらに、カーボンナノチューブ(CNT)と強い相互作用を示すピレンユニットを

有するグラフトポリマーをポリエチレンオキシドマクロモノマーおよびポリスチレンマクロモノマーを用いて合成し、これらのポリマーを用いたポリマーマトリックス中および溶液中におけるCNTの分散制御を検討している。その結果、対応する直鎖型ポリマーに比べ分岐構造を有する界面修飾剤であるグラフトポリマーをもちいた系で分散効果が大きいことを見出している。これらの成果は、反応性オリゴマーとしてのマクロモノマーの性質と有用性を具体的に示したもので意義がある。

なお、本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌2編に掲載され、1編が投稿準備中である。そのうち申請者が筆頭著者のものは2編である。他に共著著書が1編ある。

1. M. Yamamoto, N. Uchimura, K. Adachi, Y. Tsukahara, “Multibranched Polycarbonates Synthesized via Interfacial Polycondensation Using Uniform Size Hemi-Telechelic Polystyrene Macromonomers having a Dihydroxyphenyl End-Group”, *Designed Monomers and Polymers* Vol. 13, pp. 445~458 (2010).
2. M. Yamamoto, Y. Takenaka, K. Ohba, K. Adachi, Y. Tsukahara, “Living anionic polymerization of vinyl monomers with monolithiated ferrocene as an initiator and formation of macromonomers having a ferrocenyl end group”, in preparation.
3. M. Matsuoka, M. Yamamoto, K. Adachi, Y. Tsukahara, “Dispersion Behavior of Multi-walled Carbon Nanotubes with Pyrene-Containing Linear and Graft Polymers as Non-covalent Surface Modifiers”, *Designed Monomers and Polymers* Vol. 13, pp. 387~397 (2010).

(参考著書)

1. 塚原 安久、山本 稔、「最新版 エポキシ樹脂の高機能化」pp. 304~314、技術情報協会 (2008).