

別紙1-1

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 饒 子禎

論 文 題 目

Theoretical Study on Tacticity Control in Propagation Process of
Radical Polymerization

(ラジカル重合の成長過程における立体構造制御に関する理論的研究)

論文審査担当者

主 査 名 古 屋 大 学 教 授 長 岡 正 隆

委 員 名 古 屋 大 学 教 授 古 賀 伸 明

委 員 名 古 屋 大 学 教 授 張 賀 東

論文審査の結果の要旨

饒子禎君が提出した博士学位論文『Theoretical Study on Tacticity Control in Propagation Process of Radical Polymerization (ラジカル重合の成長過程における立体構造制御に関する理論的研究)』では、ラジカル重合反応の微視的機構の理論的解明を目的としている。そのために、計算化学的手法(量子力学(Quantum Mechanics (QM))法に基づいた多配座解析法や、分子動力学(Molecular Dynamics (MD))法に基づいて複合化学反応系を取り扱う Red Moon (RM)法(混合 MD/MC 反応法)など)を総合的に用いて研究を展開した。

本論文は、序論、本論(第一部、第二部)及び結論で構成されている。

序論では、高分子材料の概論と意義を纏めている。とくに、高分子重合法の中で最もよく用いられるラジカル重合反応を紹介し、各反応段階を、分子レベルで制御する難しさを説明している。また、精密重合実現の実験上・計算上の限界に触れている。本論文の主題は、こうした状況の中で、立体規則性(重要な物理量の一つ)に焦点を当て、ラジカル重合反応の高分子成長反応過程を、新しい分子シミュレーション手法で再現して、反応環境が立体規則性に与える影響を解明することにある。

第一部では、バルク相におけるラジカル重合反応を扱っている。温度上昇に伴って、高分子のメソ体の割合が増えることが、実験的に報告されている。そこで、ポリメタクリル酸メチル(Poly(methyl methacrylate) (PMMA))樹脂(脂肪族化合物の一種で側鎖にエステル基をもつ)とポリスチレン(Polystyrene (PSt)) (芳香族化合物の一種)に着目し、側鎖の違いによる立体規則性の温度依存性の違いについて比較検討した。

第一部第一章では、PMMA の成長反応を解析した。まず、メタクリル酸メチル(methyl methacrylate (MMA)) の二量体から三量体までの反応モデルを開発した。さらに、多配座解析法により、反応経路を網羅的に探索した。次に、異なる温度で、成長反応の RM シミュレーションを実行し、その計算データをもとに立体規則性と温度の関係を考察した。その結果、立体規則性は成長反応の反応障壁と反応経路の出現頻度の二要素によって再現できることを確認した。一般に、出現頻度の理論的見積もりは困難であるため、実験結果を再現した本シミュレーションの意義は大きい。

第一部第二章では、第一章の結果との比較を目的に、PSt の成長反応を解析した。まず、スチレンの二量体から三量体までの反応モデルを開発した。計算精度向上のため、二面角の回転障壁と成長反応の活性化エネルギーとの結合効果を考慮して、反応経路を探索した。さらに、RM シミュレーションの計算データを用いて、立体規則性と温度との関係を予測した。その PMMA と PSt の立体規則性に与える影響の比較から、反応経路の優劣はラジカル炭素を含んだ高分子構成残基側鎖とモノマーの相互作用に大きく左右されることを明らかにした。さらに、高分子のラジカル重合をモデル化し、温度と立体規則性の関係を表す数式を提案した。

第二部では、近年の実験的報告(金属有機構造体(Metal Organic Framework (MOF))細孔内ラジカル重合反応では、その制限空間が立体規則性に大きく影響を与えるという)を受けて、MOF 細孔内ラジカル重合反応を対象として、その拘束作用の微視的理解を目指している。

第二部第一章では、MOF 細孔内重合体ラジカルとモノマーの挙動を解析した。まず、その成長反応の反応条件を再考し、細孔内の PMMA と PSt の重合体ラジカルとモノマーをモデル化した。次に、長時間 MD シミュレーションから、重合体ラジカルとモノマーの拡散運動と分子配向を考察した。さらに、分子運動の動的特性から、制限空間が反応経路の出現頻度を与える影響を議論した。この結果から、MOF 細孔の拘束作用が、モノマーの拡散現象と配置分布に影響を与え、立体規則性を変化させる、制限空間における微視的様相を明らかにした。

このように、申請者饒子禎君は、ラジカル重合反応の成長過程における立体構造の制御機構を、独自のモデルとそのシミュレーションによるビッグデータに基づいて理論的に解明した。さらに、ラジカル重合反応における重合温度または制限空間が立体規則性に与える影響を初めて明らかにした。これらの微視的な理論的・情報学的研究は、重合条件の精密設定とその分子構造制御に重要な知見を提供し、新たな精密重合開発へ大きく貢献することが期待できる。本学位論文の成果は、学術的にも応用的にも意義があり、ラジカル重合反応の理解とその進展に寄与するところは大きい。よって、審査委員会は、本学位論文の提出者である饒子禎君が、博士(情報学)の学位を受けるのに十分な資質があるものと判定した。