

報告番号	甲 第 11445 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Preparation and Characterization of Ring-based Polymers with Various Architectures and Their Viscoelastic Properties**
(様々な一次構造を持つ環状高分子の調製とその粘弾性)

氏 名 土肥 侑也

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、様々な一次構造を有する環状高分子試料の調製と、その粘弾性挙動の調査を行った。その結果をまとめた本論文は、以下の7章より構成されている。

第1章では、諸言として様々な一次構造を有する高分子の物性に関するこれまでの研究背景を紹介し、本研究の目的と論文の構成について述べている。

高分子は分子鎖のつながり方によって、線状物に限らず分岐や環状のものも存在する。これらの分子の一次構造の違いは、例えば分子鎖の広がりや粘弾性など、高分子の諸物性に大きく影響を与えることが知られている。そのため、高分子の一次構造と物性の関係を理解することは非常に意義深い。中でも環状高分子は、分子鎖末端を持たないという他の高分子にはない特徴的な一次構造を有しており、その物性は大変興味深い。しかし、試料調製の難しさから、これまでその性質は十分に理解されていなかった。近年、合成技術の発展と新規クロマトグラフィー (HPLC) 技術の開発によって、環状試料の高純度精製や定量的純度評価が可能となってきた。これにより、素性の明確な環状高分子試料を用いて、ようやくその物性が少しずつ理解されてきているのが現状である。

本論文では、様々な一次構造を有する環状高分子試料を調製し、その粘弾性挙動を調査した。具体的には、(i) 分子内に結び目を持たないトリビアルな環状高分子、(ii) 環状鎖の1点に1本あるいは2本の線状鎖を連結したおたまじゃくし型高分子、(iii) 環状鎖に多数の線状鎖を連結したくらげ型高分子、(iv) 線状鎖の両端に環状鎖を連結したダンベル

型高分子について、いずれも環状鎖長あるいは線状鎖長を変化させた試料を系統的に調製し、得られた試料の動的粘弾性測定を行った。

第 2 章では、様々な一次構造を有する環状高分子試料を、高真空化リビングアニオン重合法と HPLC 分離精製手法を駆使して調製した。まず、所属する研究グループでこれまで用いてきた手法に倣い、両末端にジフェニルエチレン (DPE) 型ビニル基を有する線状ポリスチレン (PS) を THF 中超希薄条件下で環化した後、多段階の HPLC 分取を施すことで、純度 99.5%以上の超高純度環状 PS 試料を調製した。おたまじゃくし型試料は、環化の連結点に 2 点の DPE 型ビニル基を有する高純度環状 PS に、別に合成した片末端リビング線状 PS を反応させることで合成した。ダンベル型試料は、同環状 PS に両末端リビング線状 PS を反応させることで合成した。両試料とも、反応後に HPLC 分離精製を行い、高純度試料を単離した。くらげ型高分子試料は、まずスチレンと少量の 4-(3-ブテニル)スチレンの混合モノマーから両末端官能性線状鎖を合成した後、上記と同様の手法で環化、分離精製を行うことで、高純度環状幹鎖を調製した。次に幹鎖のブテニル基をヒドロシリル化反応により修飾した後、片末端リビング線状 PS を反応させることでくらげ型試料を調製した。

得られたすべての試料は、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) に多角度光散乱 (MALS) 検出器を取り付けた SEC-MALS 測定により、重量平均絶対分子量を見積もることで、設計通りの分子構造の明確な試料が得られていることを確認した。また相互作用クロマトグラフィー (IC) 測定により、試料純度を定量的に評価し、いずれの試料も 99%を上回る超高純度試料であることを確認した。本章で調製した様々な一次構造を有する環状高分子試料の粘弾性挙動を、第 3 章から第 6 章で調査した。

第 3 章では、様々な分子量 (1 万、2 万、4 万、6 万、9 万、24 万) を有する計 6 種類のトリビアルな超高純度環状 PS 試料の粘弾性挙動を調査した。その結果、線状 PS では、分子間の絡み合いが生じる分子量 ($M_c = 3.6$ 万) 以上で明確なゴム状平坦領域を示すのに対し、本章で測定した 6 種類の環状 PS は、いずれもゴム状平坦領域を示さないことが明らかとなった。また、環状 PS は同分子量の線状 PS に比べて著しく終端緩和が早いことも確認した。以上の結果から、環状鎖では分子量の十分大きな試料でも分子間の絡み合いが生じにくく、その運動様式が線状鎖とは大きく異なることが強く示唆された。さらに、分子運動を特徴づける終端緩和領域における各試料の粘弾性パラメータ、すなわちゼロずり粘度 η_0 と定常回復コンプライアンス J_e を見積もり、その分子量依存性を議論した。線状鎖の η_0 は、絡み合いの生じていない M_c 以下の低分子量領域では分子量の 1 乗に比例し、 M_c 以上の高分子量領域では分子量の 3.4 乗に比例して増加することが知られている。この時の分子鎖の運動は、非絡み合い鎖の Rouse モデルと、よく絡み合った Reptation モデルによって、それぞれよく理解されている。それに対して本章の環状 PS の η_0 は、分子量 1 万から 9 万の広い範囲において、分子量の 1 乗に比例して増加し、かつ、非絡み合い線状 PS の η_0 の 1/2 程度の値であ

ることから、見かけ上、挙動が環状 Rouse 鎖モデルとよく一致していた。一方で、分子量 24 万の高分子量環状 PS は、他の環状鎖の示す分子量の 1 乗の依存性よりも明らかに高い η_0 を示すことがわかった。これは、環状鎖間に絡み合いのような相互作用が生じていることを強く示唆する結果である。また、環状 PS の J_e に関しては、その挙動から大きく 3 つに区分でき、分子量 1 万から 2 万で同分子量線状鎖の 1/2 程度、分子量 4 万から 9 万で線状鎖と同程度、分子量 25 万では線状鎖の約 10 倍の J_e を示した。環状 Rouse 鎖モデルの J_e は線状鎖の J_e の 1/2 になると予想されるため、分子量 2 万までの低分子量環状鎖はそれに従い、それ以上の高分子量環状鎖ではモデルから逸れることを示唆している。以上のように、環状高分子の粘弾性挙動を明らかにすることで、高分子鎖の運動の本質の解明に至る基礎的知見を得た。

第 4 章では、環状 PS (分子量 6 万) に様々な分子量 (3 万、7 万、12 万) の線状 PS を連結した一連のおたまじゃくし型 PS 試料 (S-60/30、S-60/70、S-60/120) の粘弾性挙動を調査した。本研究で用いたおたまじゃくし型試料は、いずれも分子間の絡み合いに起因したゴム状平坦領域を示し、その終端緩和が構成成分の環状鎖単体や線状鎖単体、さらにはそれらのブレンド試料よりも顕著に遅いことがわかった。この結果は、おたまじゃくし型の分子では、分子間の絡み合いが容易に起こることを示唆している。さらに、分子運動を特徴づける終端緩和領域における各試料の粘弾性パラメータ η_0 と J_e を見積もり、その分子量依存性を議論した。その結果、本研究で用いたおたまじゃくし型試料は、線状鎖部の長さの増加に伴い、線状 PS よりも急激な η_0 の増加を示すことが明らかとなった。これは、おたまじゃくし型分子の環状鎖部に別の分子の線状鎖部が貫入するという特徴的絡み合いのために生じたと考えられる。さらに、おたまじゃくし型鎖の η_0 の依存性を線状鎖部のみの分子量で見ると、その挙動が星型鎖の η_0 を腕鎖 1 本の分子量で見た時と非常に良く似た挙動をとることがわかった。また、おたまじゃくし型鎖の J_e に関しても、線状鎖よりも星型鎖と類似の結果が得られた。以上の結果から、おたまじゃくし型鎖の分子運動様式は、線状鎖の Reptation モデルよりも星型鎖の Retraction モデルでよく理解できることが示された。このように環状鎖と線状鎖が連結した、おたまじゃくし型の特徴的分子構造を有したモデル高分子の粘弾性挙動から、分岐高分子の運動性の解明にもつながった。

第 5 章では、環状 PS (分子量 7 万) に線状 PS がランダムに約 20 本連結した、枝鎖長 (分子量 2 万、4 万、8 万) の異なる計 3 種類のくらげ型 PS 試料 (RC-20、RC-40、RC-80) の粘弾性挙動を調査し、その挙動を、同枝鎖長、同枝本数で線状の幹鎖を有するくし型 PS (LC-20、40、80) と比較することで考察した。まず、線状の幹鎖を有するくし型試料では、枝鎖の早い緩和と幹鎖の遅い緩和に由来した二段階の終端緩和挙動を示すことが知られており、実際に本章で測定した 3 つのくし型試料でも、そのような挙動が見られた。それと比べてくらげ型試料では、枝鎖由来の早い緩和は対応するくし型鎖のそれとほとんど同じ

であるのに対し、幹鎖由来の遅い緩和には両者に明確な違いが見られた。すなわち、幹鎖の分子構造の違いを反映して、くらげ型試料の方が対応するくし型試料よりも幹鎖由来の緩和が早いという結果が得られた。つまり、この結果は幹鎖の分子構造の違いは、枝鎖の緩和にほとんど影響せず、枝鎖と幹鎖の2種類の緩和が独立に起こることを意味している。そこで、系内に絡み合いが生じないと考えられる LC-20 と RC-20 に関して、枝鎖の緩和と幹鎖の緩和を、どちらも非絡み合い鎖の Rouse モデルを用い、両者を単純に足し合わせることで、その粘弾性挙動を記述できると考えた。実際に得られた計算結果は実験結果とよく一致しており、枝鎖と幹鎖の2種類の緩和の足し合わせにより、その挙動が記述できることが明らかとなった。

第6章では、ダンベル型 PS 試料の粘弾性挙動を調査した。分子量 24 万の線状 PS (L-240) の両端に分子量約 3 万の高純度環状 PS (R-30) を連結したダンベル型試料 D-30/240/30 の粘弾性測定の結果、構成成分の L-240 単体では分子間の絡み合いに起因した明確なゴム状平坦領域と、それに続く終端緩和挙動を示したのに対し、D-30/240/30 では、L-240 よりもさらに顕著に長いゴム状平坦領域を示し、測定温度範囲内では終端緩和挙動がほとんど観測されなかった。これは化学的に架橋した高分子と類似の挙動である。ダンベル型鎖がこのような挙動を示したのは、ダンベル型鎖の環状鎖部に別の分子が貫入し、これが多数の分子間で自発的に生じたことで、単純な線状高分子同士の絡み合いとは異なる、緩和時間が顕著に長い新奇網目類似構造を形成したためだと考えられる。以上より、分子内に環状と線状の構造を併せ持つことで、分子自身は末端を有していなくても、貫入による特徴的な分子間相互作用が働くという、高分子ダイナミクスにおける新たな知見が得られた。

第7章では、本研究で得られた上記の結果のまとめを行った。

第2章では、様々な一次構造を有する環状高分子をアニオン重合法と HPLC 分離精製により調製し、いずれの試料も分子設計通り高純度に調製できていることを確認した。

第3章では、様々な分子量の超高純度環状 PS の粘弾性挙動を調査し、分子量の十分大きな試料でもゴム状平坦領域を示さず、その終端緩和が同分子量線状 PS よりも著しく早いことがわかった。また粘弾性パラメータの分子量依存性から、分子量の小さな環状鎖の挙動は見かけ上非絡み合い鎖の Rouse モデルと一致している一方で、分子量の大きな鎖ではモデルから値が大きく外れており、分子間相互作用が生じている可能性が示唆された。

第4章では、一連のおたまじゃくし型 PS の粘弾性挙動を調査した。おたまじゃくし型鎖は、構成成分の環状鎖や線状鎖、そのブレンドよりも顕著に遅い緩和を示した。さらに、粘度の分子量依存性から、線状鎖部が長くなるにつれて線状鎖単体よりも急激な粘度増加を示すことや、その挙動が星型鎖と類似であることが明らかとなった。

第5章では、一連のくらげ型 PS の粘弾性挙動を調査し、対応するくし型 PS とその挙動を比較した。その結果、枝鎖由来の早い緩和は両者でよく一致し、幹鎖由来の遅い緩和に

は明確な違いが見られた。さらに、枝鎖長の短い試料では、その挙動が単純な非絡み合い枝鎖と幹鎖の緩和の足し合わせで記述できることがわかった。

第6章では、ダンベル型PSの粘弾性挙動を調査し、ダンベル型鎖が顕著に長いゴム状平坦領域を示し、観測範囲内では終端緩和挙動がほとんど観察されないことがわかった。これは、ダンベル型鎖の環状鎖部に別の分子が貫入し、新奇網目類似構造を形成したためだと考えられる。

以上より、本研究を通じて高分子の一次構造と分子運動の関係性の理解につながる重要な知見を得ることができた。