

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11445 号
------	---------------

氏 名 土肥 侑也

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)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	松下 裕秀
委員	名古屋大学	教授	関 隆広
委員	名古屋大学	教授	増淵 雄一
委員	名古屋大学	准教授	高野 敦志

論文審査の結果の要旨

土肥侑也君提出の論文「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)」は、環状鎖に線状鎖を連結した様々な一次構造を有する環状高分子を合成し、その粘弾性挙動を調査した結果をまとめたものである。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、諸言として高分子の一次構造と物性の関係、特に環状高分子のダイナミクスについての研究背景を紹介し、本研究の目的と論文の構成を述べている。

第2章では、様々な一次構造を有する環状高分子を、高真空下リビングアニオン重合法と高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分離精製法により精密に合成した結果を報告している。具体的には、分子内に結び目を持たない単純な超高純度環状高分子を調製した後に、そこにリビング線状鎖を反応させる手法により、(i) 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」、(ii) 環状鎖に多数の線状鎖を連結した「くらげ型高分子」、(iii) 線状鎖の両端に環状鎖を連結した「ダンベル型高分子」に関して、物性測定を見据えて分子構造の明確な高純度試料を調製している。

第3章から第6章では、第2章で調製した様々な一次構造を有する環状高分子の粘弾性測定の結果をまとめている。第3章では、様々な分子量を有する単純な超高純度環状ポリスチレン (PS) の動的粘弾性測定を行い、分子量の十分大きな環状鎖でも、分子間の絡み合いに起因したゴム状平坦領域を示さず、その緩和が線状鎖よりも顕著に早いことを明らかにした。この結果は、末端を持たない高純度環状鎖では、分子間の絡み合いが生じにくいことを示す重要な知見である。

第4章では、線状鎖部の長さの異なる一連のおたまじゃくし型PSの粘弾性挙動を調査している。本研究で用いた試料は、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、構成成分の環状鎖や線状鎖単体よりも顕著に緩和が遅いことを明らかにしている。さらに、ゼロズリ粘度の分子量依存性から、おたまじゃくし型鎖の線状鎖部の長さの増加に伴い、線状鎖単体よりも急激な粘度増加が見られることを示している。これらの結果は、おたまじゃくし型鎖の環状部に別の分子の線状鎖部が貫入する特徴的分子間絡み合いの存在を強く示唆するものである。

第5章では、環状鎖に線状鎖がランダムに約20本連結したくらげ型PSの粘弾性測定を行っている。ここでは、くらげ型鎖は枝鎖と幹鎖に由来した二段階の終端緩和挙動を示し、対応する線状くし型鎖と比べて枝鎖由来の緩和は両者でほぼ等しいのに対し、幹鎖由来の緩和はくらげ型鎖の方が早いという結果を得ている。この結果は、分子の一次構造とその動的性質を関連付ける有用な知見である。

第6章では、線状鎖の両端に環状鎖が連結したダンベル型PSの粘弾性測定を行い、ダンベル鎖が構成成分の線状鎖よりも著しく長いゴム状平坦領域を示し、観測範囲内では流動挙動がほとんど見られない結果を得ている。これは化学架橋した網目高分子と類似した挙動であり、ダンベル型鎖の環状部に別の分子が貫入することで形成される特徴的分子間絡み合いのために生じたと考えられる。化学架橋を持たない既存の分子で、このような特徴的粘弾性挙動が発現した例はなく、高分子の絡み合いに関する全く新しい知見を与えている。

第7章では、本研究で得られた成果を簡潔にまとめている。

以上のように本論文では、線状鎖と環状鎖を組み合わせた様々な一次構造を有する高分子を調製し、その粘弾性挙動を明らかにしている。これらの結果は、長年にわたる高分子物性学の未解明問題とされてきた環状高分子のダイナミクスに関して、明確な結論を導いており、高分子物性学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。またこの知見は、環状鎖が相当量含まれているとされる縮合系の実用高分子材料の設計の基礎をなすものであり、工業上の寄与も大きい。よって、本論文の提出者である土肥侑也君は、博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。