

精密重合法に基づくポリマーブラシの二次構造制御 と分子特性解析に関する研究

佐藤, 雅尚

<https://hdl.handle.net/2324/1959097>

出版情報 : 九州大学, 2018, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏名：佐藤 雅尚

論文名：精密重合法に基づくポリマーブラシの二次構造制御と分子特性解析
に関する研究

区分：甲

論文内容の要旨

材料同士が互いに触れ合う接点である界面の設計は、材料の諸物性を決めるうえで極めて重要な役割を担っており、材料の微細・薄化が求められている現代産業において、界面の設計および制御は必要不可欠である。材料表面を改質することによりその材料の性質を改変させることが可能であり、その簡便な手法として材料表面に高分子を固定化する手法が古くから研究されている。

ポリマーブラシは高分子鎖片側末端が基材に対して高密度に固定化されている高分子膜であり、他の高分子膜と比較して耐溶剤性、熱的・機械的安定性に優れている。また、隣接する分子鎖間の立体障害により分子鎖が基材に対して垂直方向に伸長・配向した構造を形成し、それに起因した特異な表面特性を示すことから、材料の特性を制御する有用な手法として注目を集めている。これまでに様々な重合法に基づきポリマーブラシの調製が達成されている一方で、従来のポリマーブラシの機能性は調製時に用いる重合性モノマーの化学構造により決定し、調製後はその密な分子鎖凝集構造のため、新たに機能性を付与するような分子（粒子）を導入することが困難である。この問題を解決するためには、ポリマーブラシの膜内部に周期的な空間を形成するような分子設計が必要不可欠である。

らせん構造のような筒状の構造を有する高分子は、その空孔内部に様々な分子を包接することが知られている。ポリメタクリル酸メチル (PMMA)は、立体規則性を制御することによりらせん構造を形成する。立体規則性をシンジオタクチックに制御した PMMA (st-PMMA)はらせん構造内部に様々な分子を包接し、ゲスト分子のサイズに合わせて自身のサイズを変化させる。この概念をポリマーブラシに適応することで、内部に分子を導入可能な高密度ポリマーブラシの調製が可能になると期待される。しかしながら、従来報告されている表面開始重合系では、濃厚ポリマーブラシの立体規則性制御は困難であるため、新規表面開始重合系の開発が求められる。

そこで本研究では、新規表面開始リビングアニオン重合法に基づき、らせん構造を形成する立体規則性ポリマーブラシを調製し、その内部空間を利用した新規機能性界面の創製を目的とした。

第 1 章では、本研究の背景、目的、本論文の構成について説明した。

第 2 章では、ハロゲン-リチウム交換反応法とアルキルアルミニウムを用いる立体特異性リビングアニオン重合法に基づく新規表面開始リビングアニオン重合系を用いたポリマーブラシの一次構造制御の検討を行った。本重合系で提案する表面開始リビングアニオン重合法を用いることにより、立体規則性がシンジオタクチックに制御されたポリマーブラシの調製が可能であることを明らかにした。また、従来の表面開始リビングアニオン重合法では、基材表面に吸着した不純物等の影響により基材表面で重合が不均一に進行するという問題点が報告されていたが、本研究で提案する重合系では、ポリマーブラシの立体規則性制御のための助剤として添加したアルキルアルミニウム試薬が、重合系中の不純物を失活する Lewis 酸としても機能し、均一なポリマーブラシの調製が可能となることを明らかとした。

第 3 章では、ポリマーブラシの分子鎖凝集構造に立体規則性がおよぼす影響を評価するために、微小角入射広角 X 線回折(GIWAXD)測定に基づく構造解析を行った。ポリマーブラシに C₆₀ 分子を導入した際の GIWAXD 測定の回折像を、従来報告されている表面開始原子移動ラジカル重合法に基づいて調製したアタクチック PMMA ブラシと比較した結果、本重合系で調製した立体規則性ポリマーブラシが特異な分子鎖凝集構造を形成することを明らかとした。

第 4 章では、シリカ粒子表面に調製した *st*-PMMA ブラシの分子包接挙動およびそのフラーレン分離材としての機能を評価した。*St*-PMMA ブラシは、バルク状態と同様に分子のサイズに合わせたらせん構造を形成することが明らかとなった。また、*st*-PMMA ブラシを用いたフラーレンの分離を試みたところ、従来の *st*-PMMA を用いたフラーレンの分離手法と比較してより簡便な操作で回収・再利用可能であることが明らかとなった。

第 5 章では、キラル化合物との分子間相互作用を利用したビニル系高分子のらせん誘起機構の評価を行った。立体規則性の異なる PMMA に対してキラル化合物を添加した際に生じる CD スペクトルの挙動を評価したところ、イソタクチック PMMA がらせん構造を形成していることが明らかとなった。また、CD 測定の結果から、キラル化合物が相互作用した場合に生じる構造は PMMA の *mm* 構造の含有量に依存して変化し、立体規則性が PMMA のらせん誘起に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

第 6 章では、本論文で得られた知見を総括した。