

# 審査の結果の要旨

氏名 王 于誠

本論文は5章からなり、第1章は序論、第2章は可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合法を用いたランダム共重合体とポリロタキサン (PR) の合成、第3章は反応メカニズムの解明、第4章は環動ゲルの作製と物性、第5章は結論について述べられている。

第1章では、本研究の背景として、超分子化学、活性重合法、ロタキサンおよびPR、CD などについて文献を引用しながら紹介し、本研究の動機と目的について述べている。

第2章では、RAFT 重合法を用いてランダム共重合体と軸分子をポリメチルメタクリレート (PMMA) とするPRを合成するとともに、本法で作製したPRにCDが実際に包接していることを検証した。ゲル浸透クロマトグラフィー法 (GPC) と核磁気共鳴法 (NMR) 分析を用いて包接しているCDの重量パーセントを算出した。さらに、DOSY (Diffusion Ordered 2D NMR Spectroscopy) 分析により、CDと高分子主鎖の拡散係数が一致することを確認した。以上の結果から、CDがPRに包接していることが検証された。包接しているCDは、ストッパーの側鎖により脱包接が抑えられている。三種類のストッパー側鎖を比較した結果、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド (DMPMA) が包接する上で一番効果が高いストッパーであることが示された。

第3章では、二段階の合成でブロックコポリマーのPRを作製し、反応に関するパラメーターの影響を考察するとともに、反応のメカニズムを明らかにした。PMMAのモノマーであるMMA (メチルメタクリレート) の濃度を固定した場合、CDの濃度が増加するにつれて得られるPRの包接率が単調増加することがわかった。以上の結果から、PR合成時には、MMA、およびCDに包接されたMMAが両方反応しており、CDの濃度が高くなるほど後者が多く反応し、得られるPRの包接率が増加する傾向が示された。一方、MMAの濃度が増加すると、包接錯体の正方形結晶からなるCDのエマルジョンが形成されることが顕微鏡などの観察結果からわかった。広角X線回折 (WAXD) の結果、この包接錯体結晶がCDのチャンネル構造によって形成されていることが明らかになった。包接錯体の結晶は界面活性剤としての機能を有しており、過量投与したMMAの液滴を安定させ、混合溶液を乳液状にする。一方、修飾したCDを用いてチャンネル構造を形成しない反応系でPRを作製したところ、包接率は著しく低くなった。以上の結果より、CDのチャンネル構造は包接率の増加にきわめて重要と考えられる。また、MMA主鎖のPRの熱分解を、従来のポリエチレングリコール (PEG) を主鎖とするPRと比較したところ、耐熱性が向上していることが明らかになった。

第4章では、RAFT 重合法を用いたPRを使って環動ゲルを作製し、滑車現象による靱性を示した。環動ゲルと比較するため、固定ゲルはメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) を用いて作製した。圧縮実験の結果、固定ゲルは40%の変形で壊れた。一方で環動ゲルは、90%の変形を与えても元の形状を維持できた。さらに、環動ゲルの引張試験を行い、力学特性と分子量との関連を考察した。環動ゲルの

伸長性は、軸分子の分子量とともに高くなった。環が PR 中にスライドする条件として、スライド可能な距離は重要である。主鎖高分子の長さでゲルの弾性の関係を明らかにした。

第 5 章は結論として、本研究全体を総括するとともに、将来への展望について述べている。

本研究では、RAFT 重合法を用いて PMMA を主鎖高分子とする PR の合成に成功した。一般に擬ポリロタキサンは溶解度が低いので、従来の PR 合成法では主鎖の種類が限られている。本研究の方法では、包接と末端の封鎖反応が一つのステップで進行するので、従来にない疎水性の主鎖で構成された PR の合成が可能になった。さらに RAFT 重合により、包接率と分子量の制御、末端修飾とブロックコポリマーの分子設計などが可能となり、今後の PR および環状ゲルの研究を大きく発展する可能性をもたらした。PMMA を主鎖高分子とする PR は、従来の PEG を主鎖高分子とする PR に比べて高い耐熱性を示しただけでなく、この PR から作製された環状ゲルは強靱な力学物性を示したことから、高分子材料の耐熱性と強化に向けた展開が期待できる。そのユニークな機能と応用可能性は、今後大きな注目を集めるものと予想している。

本論文の内容は、伊藤耕三、前田利菜、横山英明、眞弓皓一、Gergely Kali、Gerhard Wenz との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行い解析したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断される。

よって本論文は博士（科学）の学位請求論文として合格と認められる。

以上 1988 字