

氏名	岡村晴之
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1775号
学位授与の日付	平成10年11月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Synthesis and Properties of Fullerene-Containing Polymers with Well-Defined Structures (新規構造を有するフラーレン含有ポリマーの合成と性質に関する研究) (主査)
論文調査委員	教授 宮本武明 教授 澤本光男 教授 小松紘一

### 論文内容の要旨

炭素原子のみからなる球状分子、フラーレン $C_{60}$ の溶解性や成形加工性の向上を目的とした $C_{60}$ のポリマー誘導体化に関する研究はこれまでも数多く行われてきたが、 $C_{60}$ は一般にアニオンやラジカル種と多付加体を形成するため、構造の規制されたポリマー誘導体の合成例は極めて限られていた。本論文は、構造の明確な末端型および側鎖型 $C_{60}$ 含有ポリマーの合成とその溶解性、相溶性およびミセル形成挙動などを検討したもので、序論と3編7章からなっている。

序論では、 $C_{60}$ の分子特性を概説し、本研究の目的とその背景、および本論文の概要が述べられている。

第1編は、 $C_{60}$ はカチオン種に対して比較的不活性であること、並びに1-オクチニル- $C_{60}$ モノアニオンが化学的に安定であることに着目し、リビングカチオン重合法を用いて構造の明確な末端型 $C_{60}$ 含有オリゴマーの合成とその溶解挙動を検討した結果をまとめている。

第1章では、モデル系としてビニルエーテルモノマー由来の炭素カチオン種と1-オクチニル- $C_{60}$ モノアニオンとの付加反応を検討している。その結果、1, 2付加に規制された $C_{60}$ とビニルエーテルモノマーの1:1付加体が高収率で得られることを見いだしている。また、この付加体は高い電子受容性など、 $C_{60}$ に特徴的な電子的性質を保持していることを明らかにしている。

第2章では、第1章の結果を基に、リビングカチオン重合により合成した種々のビニルエーテルオリゴマー活性種と1-オクチニル- $C_{60}$ モノアニオンとの付加反応を検討し、構造の規制された種々の末端型 $C_{60}$ 含有ビニルエーテルオリゴマー、すなわち、 $C_{60}$ に1, 2付加した1:1付加体の合成に成功している。また、これらの $C_{60}$ 含有オリゴマーは親ポリマーに対して良好な相溶性を示すことを見いだしている。

第3章では、第2章と類似の反応を用いて水溶性の末端型 $C_{60}$ 含有ビニルエーテルオリゴマーの合成に成功している。特に、イオン性基を導入したオリゴマーの場合、重合度を制御すれば、 $C_{60}$ 部位換算で25.9mg/mLと非常に高い水溶性を示すことを見いだしている。

第2編は、近年急速な発展を遂げているリビングラジカル重合法を駆使した研究成果をまとめている。

第4章では、リビングラジカル重合法を用いて合成した分子量分布の狭いポリスチレン(PS)-ニトロキシル付加体が、高温でPSラジカルを遊離する点に着目し、 $C_{60}$ に対する付加反応を検討している。その結果、 $C_{60}$ の特定部位(1, 4位)に長さの揃った2本のPS鎖が付加した誘導体が高収率で合成されることを見いだしている。また、モデル系を用いてその反応機構を考察している。この成果は、構造の明確な $C_{60}$ 含有ポリマーの合成法として画期的であるのみならず、合成法の簡便さの故に機能性素材としての $C_{60}$ の応用展開に大きく貢献できるものと期待される。

第5章では、2本の単分散PS鎖、ポリ-p-ビニルフェノール(PVP)鎖およびPSとPVPのdiblock(PS-PVP)鎖を枝ポリマーとする $C_{60}$ 含有ポリマーを合成し、 $C_{60}$ 部位の溶解度に及ぼす分子量の効果を明らかにしている。また、テトラヒドロフ

ランのような極性溶媒中では安定な多分子ミセルを形成することを見いだしている。

第6章では、枝PS鎖の分子量を異にする一連のC<sub>60</sub>含有PS誘導体を合成し、PSマトリックスに対する溶解挙動を検討している。その結果、PSマトリックスに対する溶解性および分散性は枝PS鎖の分子量に強く依存し、ブレンドフィルム中では単分子分散および多分子ミセルを形成することを明らかにしている。

第3編の第7章は、位置選択的反応により合成したアジド化プルランとC<sub>60</sub>との環化付加反応を検討したもので、この手法は構造の明確な側鎖型C<sub>60</sub>含有ポリマーの合成法として有用であることを示し、実際に、C<sub>60</sub>の導入率を制御することにより、高い水溶性を示す側鎖型C<sub>60</sub>含有プルランの合成に成功している。

## 論文審査の結果の要旨

新しい炭素同素体であるフラーレンC<sub>60</sub>を機能性素材として応用展開するためには、その溶解性や成形加工性を向上させることが望まれる。本論文は、リビング重合法および位置選択的反応を用いて、構造の明確な末端型および側鎖型C<sub>60</sub>含有ポリマーを合成し、その溶解性、相溶性およびミセル形成挙動などを検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 1-オクチニル-C<sub>60</sub>モノアニオンはリビングカチオン重合法を用いて合成したビニルエーテルオリゴマー活性種との付加反応により、C<sub>60</sub>に1, 2付加した末端型C<sub>60</sub>含有オリゴマーを高収率で生成することを見いだしている。また、これらのC<sub>60</sub>含有オリゴマーは親ポリマーに対して良好な相溶性を示すことを明らかにしている。
2. 上記の反応を用いてイオン性基を導入した水溶性C<sub>60</sub>含有ビニルエーテルオリゴマーは、重合度を制御することにより、C<sub>60</sub>部位換算で約26mg/mLと非常に高い水溶性を示すことを見いだしている。
3. リビングラジカル重合法を用いて合成した分子量分布の狭いポリスチレン (PS)-ニトロキシル付加体をC<sub>60</sub>に高温で反応させることにより、長さの揃った2本のPS鎖がC<sub>60</sub>に1, 4付加した誘導体を高収率で合成することに成功している。また、モデル系を用いて2本鎖付加の反応機構を明らかにしている。
4. 3のリビングラジカル重合法を応用して、ポリ-p-ビニルフェノール (PVP) およびPSとのdiblock (PS-PVP) を枝ポリマーとするC<sub>60</sub>含有ポリマーの合成にも成功し、親ポリマーに対する相溶性と分子構造との関係並びに極性溶媒中でのミセル形成挙動とその分子集合体の構造を明らかにしている。
5. 位置選択的反応により合成したアジド化プルランとC<sub>60</sub>との環化付加反応により、高い水溶性を示す側鎖型C<sub>60</sub>含有ポリマーの合成に成功している。

以上要するに、本論文は、フラーレンC<sub>60</sub>の特徴的な電子的性質を保持し、溶解性や成形加工性に優れたC<sub>60</sub>含有ポリマーの新規な合成法を開発したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年10月21日、論文内容とそれに関する事項について試問を行った結果、合格と認めた。