

京都大学	博士（工学）	氏名	許書堯
論文題目	Fabrication of Well-Defined Architectures of Ultrahigh-Molecular-Weight Polymers by Living Radical Polymerization (リビングラジカル重合により合成した超高分子量ポリマーの高次構造形成)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、優れた重合制御性と高い汎用性を有するリビングラジカル重合法を拡張して、常法では到達できなかった高い分子量を有する高分子化合物を合成するとともに、それらが形成する高次構造を活用した材料を開発することを目的としている。具体的には、重合条件／プロセスや触媒系等の工夫により、濃厚ポリマーブラシとブロック共重合体の超高分子量体化を実現し、それぞれの材料の機能・性能の向上を企図したもので、序論と6章から構成されている。</p> <p>第1章は序論で、研究目的とその背景および本論文の概要がまとめられている。</p> <p>第2章では、メタクリル酸メチル（MMA）の表面開始原子移動ラジカル重合（ATRP）を500 MPaの高圧条件下で行い、濃厚ポリマーブラシの厚膜化を検討している。効率的な切出しによるグラフトポリマーの分子量定量を行うとともに、高圧効果によりグラフト重合の成長速度が大幅に増大することを見出している。さらに、ポリマーブラシ膜のグラフト密度が重合系中の二価銅濃度に大きく依存し、その理由が1回のラジカル活性化サイクルに付加されるモノマーの数によると考察し、これらの知見をもとに、膜厚がミクロンオーダーに達する厚膜濃厚ポリマーブラシの合成に成功している。</p> <p>第3章では、イオン液体<i>N,N</i>-ジエチル-<i>N</i>-メチル-<i>N</i>-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド（DEME-TFSI）を重合溶媒としたATRPにより、PMMAの高分子量化および濃厚ポリマーブラシの厚膜化を検討している。パルス重合法等によりDEME-TFSI中における成長および停止反応速度の速度定数を実測し、溶媒効果を確認している。また、イオン液体中においても高圧重合系と同様に、グラフト密度の二価銅濃度依存性を確認し、厚膜濃厚ポリマーブラシ合成のための重合条件の最適化を図っている。加えて、圧力効果と溶媒効果を併用して、より簡便かつ効率的に厚膜濃厚ポリマーブラシを合成する方法も確立している。</p> <p>第4章では、厚膜濃厚PMMAブラシに対して、良溶媒であるトルエン中におけるマイクロトライボロジー特性を評価している。具体的には、原子間力顕微鏡コロイドプローブ法により、荷重やずり速度を変えてポリマーブラシ間の摩擦係数を系統的に測定し、2種類の潤滑機構—境界潤滑と流体潤滑—において、ポリマーブラシ膜厚の影響を明らかにしている。</p>			

具体的には、境界潤滑領域では、多少の摩擦係数の上昇が認められるものの依然として 10^4 オーダーという極めて低い摩擦係数を示すこと、流体潤滑領域では、膜厚によらずにほぼ一定の摩擦係数を与えることを明らかにするとともに、流体潤滑領域でもポリマーブラシ同士が接触し、流体潤滑層がポリマーブラシ表面のごく限られた領域で形成していると考察している。

第5章では、マクロスケール下における厚膜濃厚 PMMA ブラシの摩擦特性を、ボールオンディスク型トライボメータにより評価している。DEME-TFSI を潤滑液として、厚膜化による大幅な摩耗低減と、ミクロスケール系と同様に優れた潤滑特性を達成している。具体的には、厚膜濃厚 PMMA ブラシが 10^3 オーダーの境界潤滑摩擦係数を与え、10000 回転摺動でも摩擦係数が変化しない優れた耐久性を有することを実証している。なお、この際の面圧は 300MPa にも達すると見積もられ、実用機械潤滑システムとしての可能性にも言及している。

第6章では、高圧 ATRP を利用して、高分子量ブロック共重合体の合成に取り組んでいる。マクロイニシエーター法での課題を明確化するとともに、その考察をもとに、逐次モノマー添加による高圧ブロック共重合に成功している。その過程で、リガンド交換反応を工夫し、非極性溶媒条件下では通常不均一となる触媒系の均一化に成功し、重合速度の大幅な増大を実現している。これらの知見をもとに、PMMA およびポリスチレン (PS) の各セグメント分子量が 100 万にも及ぶジブロック (PMMA-*b*-PS) およびトリブロック共重合体 (PS-*b*-PMMA-*b*-PS) の合成に成功している。

第7章では、トリブロック共重合体 (PS-*b*-PMMA-*b*-PS) をイオン液体 (DEME-TFSI) と組み合わせることにより、PS セグメントの相分離ドメインを架橋点とするイオンゲルを作製し、X 線散乱測定およびレオロジー測定により、架橋点の構造やネットワーク構造の動的特性を明らかにしている。特に、PMMA の分子量が大きい場合、大変形測定により、高分子鎖の絡み合いと相分離架橋点がそれぞれ応力発現に寄与する運動モードを明瞭に分離することに成功している。ネットワーク構造の制御という観点で、さらなる高機能性ゲルの設計にも展開しうる成果と期待される。

最後に、本論文で得られた成果について要約している。

氏名	許書堯
----	-----

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、優れた重合制御性と高い汎用性を有するリビングラジカル重合法を拡張して、常法では到達できなかった高い分子量を有する濃厚ポリマーブラシとブロック共重合体を合成するとともに、それらが示す物性と機能に関する研究をまとめたもので、得られた成果は以下の通りである。

表面開始リビングラジカル重合により濃厚ポリマーブラシを合成するにあたり、高圧効果、イオン液体効果、さらには、両者の併用により、重合制御と十分なグラフト密度を維持しつつ重合速度を大幅に増大させ、乾燥膜厚がマイクロメートルオーダーにも達する厚膜化に成功した。特筆すべきは、生成するポリマーブラシのグラフト密度が重合系中の二価銅濃度すなわち不活性化頻度に依存することを見出し、高密度化に繋がっている点である。

濃厚ポリマーブラシは魅力的な諸物性を示すものの、従来はせいぜい 100nm の薄膜ゆえに用途制限があった。上記の合成化学的ブレイクスルーにより合成可能となった厚膜濃厚ポリマーブラシを詳細に評価し、マクロスケール接触下でも極低摩擦・高潤滑特性の発現を確認するとともに、優れた耐久性（耐摩耗性）を有することを明らかにした。

また、高圧効果ならびにイオン液体溶媒効果を利用して、ブロック共重合体の超高分子量化、具体的には、各セグメント分子量が 100 万に達するブロック共重合体の合成に成功した。さらに、この重合手法等を利用して合成した ABA 型トリブロック共重合体をイオン液体と組み合わせることにより、ミクロ相分離ドメインを架橋点としたイオンゲルを作製するとともに、その高分子鎖ネットワークの静的・動的構造を明らかにしている。

以上、本研究によって得られた成果は、学術上、實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 28 年 2 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日： 2016年 3月 23日以降