

## (論文内容の要旨)

近年、ポリオレフィン材料の用途多様化に伴いその高機能化が要求されるようになり、より一層の性能向上と新たな機能の獲得を主眼とした検討が進められている。その方策の一つとして、ポリオレフィンと他のポリオレフィンあるいは極性ポリマーとを共有結合でつないだブロック・グラフト・星型共重合体の開発が挙げられる。このような共重合体は、形状と組成を精密に制御することでナノレベルでの特異な相分離構造を発現し、従来のポリオレフィン材料では持ち得ない接着性、親水性、導電性、刺激応答性、極性ポリマーとの相容性といった新たな機能性を付与した、いわゆるポリオレフィンハイブリッドとして様々な用途が期待される。ポリオレフィンハイブリッドは、ポリオレフィンマクロ開始剤、ポリオレフィンマクロモノマー、反応性ポリオレフィンの三種類の官能化ポリオレフィンを利用したリビング重合や高分子反応により合成できるが、現行技術では複雑なプロセスを必要とするため高コストであり、より効率的な製造法の開発が求められている。また、ポリオレフィンハイブリッドの性能評価に関する報告例は少なく、物性や機能についてはほとんど知られていない。

本論文は、ポリオレフィンハイブリッドの形状や組成を精密に制御しつつ、工業的に入手可能なポリオレフィンを利用した簡便な合成法の確立とその物性・機能について評価した結果をまとめたものであり、緒論と本論3編7章からなっている。

**緒論**では、ポリオレフィン材料開発の歴史について概説し、ポリマーの一次構造制御技術の進歩が新たな材料を生み出す駆動力となることを示すとともに、形状と組成を制御したポリオレフィンハイブリッドの合成およびその評価に関する研究背景・目的を明確にし、本論文の構成と概要を述べている。

**第1編** (第1章～第4章) では、ポリオレフィンマクロ開始剤を利用したリビングラジカル重合により、ポリオレフィンをベースとしたブロック共重合体およびグラフト共重合体の合成法を確立し、その構造解析および物性・機能の評価を行っている。

**第1章**では、末端不飽和ポリプロピレンの官能基変換により得られた末端にブロモエステル基を有するポリプロピレンをマクロ開始剤として用い、銅触媒またはルテニウム触媒の存在下、メタクリル酸メチルまたはN-イソプロピルアクリルアミドのリビングラジカル重合を行って対応するブロック共重合体を合成し、NMRやGPC、TEMによる構造解析を行い、ナノレベルで微分散した相構造を有することを明らかにしている。

**第2章**では、末端不飽和ポリプロピレンを直接臭素化するという極めて簡便な方法により得られた末端臭素化ポリプロピレンをマクロ開始剤に用いて、銅触媒の存在下、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチルの3種類の極性モノマーをそれぞれリビングラジカル重合することでブロック組成の異なる各種ブロック共重合体の合成が可能であることを見出し、その構造解析とDSCを用いた熱物性の評価を行っている。

**第3章**では、市販のマレイン化ポリプロピレンの官能基変換により合成した側鎖型マクロ開始剤を用いて、銅触媒の存在下、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸(2-ヒドロキシエチル)のリビングラジカル重合を行って対応するグラフト共重合体を合成し、IR、NMR、GPCによる構造解析とDSCによる熱物性の評価を行っている。さらに、これらの共重合体がナノレベルでの相分離構造やコア/シェル構造を有すること、および相容性や親水性を示すことを明らかにしている。

**第4章**では、プロピレンと10-ウンデセン-1-オールとを共重合して得た水酸基含有ポリプロピレンをブロモエステル化し、それをマクロ開始剤としてリビングラジカル重合して側鎖にポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリ(アクリル酸 n-ブチル)を有するグラフト共重合体を合成し、曲げ試験・アイゾット衝撃試験により、導入した極性セグメントの種類や長さとの機械物性との関係について議論している。

**第2編** (第5章～第6章) では、ポリオレフィンマクロモノマーを用いたラジカル重合によりポリオレフィン側鎖を有するグラフト共重合体および星型共重合体の合成と機能評価を行っている。

**第5章**では、末端不飽和エチレン-プロピレン共重合体の官能基変換により得られた末端に重合性のメタクリロイル基を有するエチレン-プロピレン共重合体をマクロモノマーとして、AIBNを開始剤に用いてラジカル重合した後、液体クロマトグラフィーによる分離・精製を施して単離されたポリマクロモノマーの構造解析を行い、さらに直鎖型ポリマーとの比較により、グラフト構造が特異的な粘度挙動を示すことを明らかにしている。

**第6章**では、第5章と同様の手法により得られたマクロモノマーとメタクリル酸メチルとを、一官能型開始剤および四官能型開始剤を用いてリビングラジカル重合して、モノマー組成や側鎖の長さ・本数の異なる数種類のグラフト共重合体および星型共重合体を合成し、詳細な構造解析を行うとともに、分子構造と相構造、熱物性との関係について議論している。

**第3編** (第7章) では、反応性ポリオレフィン同士の高分子反応により異なる二種類のポリオレフィンセグメントからなるグラフト共重合体の合成と機能評価を行っている。

**第7章**では、末端不飽和ポリプロピレンのヒドロアルミ化反応と酸化反応を経て得られた末端水酸基含有ポリプロピレンと、マレイン化エチレン-プロピレン共重合体とのカップリング反応により、エチレン-プロピレン共重合体主鎖とポリプロピレン側鎖とが共有結合したグラフト共重合体を合成し、両セグメントのブレンド物との相構造の比較を行い、さらに相容化剤としての機能についても明らかにしている。

## (論文審査の結果の要旨)

ポリオレフィンセグメントとその他の重合体セグメントとの共有結合からなり、形状と組成を制御したポリオレフィンハイブリッドは、ナノオーダーの特徴的な相分離構造を示し、従来のポリオレフィンにない新たな機能を有するポリオレフィン材料として期待できる。本論文は、工業的に入手可能なポリオレフィン原料を利用した、ポリオレフィンハイブリッドの簡便な合成法の確立とその物性・機能の評価を目標に研究した成果について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. 末端不飽和ポリプロピレンやマレイン化ポリプロピレンの官能基変換で得たマクロ開始剤を用いたリビングラジカル重合について検討し、ポリプロピレンセグメントと極性ポリマーセグメントとが共有結合したブロック・グラフト共重合体の簡便な合成法を確立した。特に、末端不飽和ポリプロピレンの直接臭素化は、マクロ開始剤の合成手法として極めて容易かつ効率的な方法として期待できる。
2. 末端不飽和エチレン-プロピレン共重合体の官能基変換で得たマクロモノマーの重合について検討し、リビングラジカル重合を用いることで、ポリオレフィン側鎖を有するグラフト・星型共重合体を組成や側鎖の本数を制御しつつ合成できることを明らかにした。
3. 末端不飽和ポリプロピレンの官能基変換で得た末端水酸基含有ポリプロピレンの反応性ポリオレフィンとしての有用性に着目し、マレイン化エチレン-プロピレン共重合体との高分子反応によりグラフト共重合体が高収率で得られることを明らかにした。
4. 電子顕微鏡観察から、上記の方法で得た各重合体において、本来親和性の低い異種セグメント同士が共有結合のためにナノレベルで微分散し、さらに分子の形状や組成によって特徴的な相構造が発現することを見出した。また、これらの重合体が導入セグメントの種類や含有量に応じて剛性や耐衝撃性、親水性、他樹脂との相容性などの各種機能を付与・強化した新しいポリオレフィン材料として有用であることを明らかにした。

以上、要するに本論文は、工業的に入手可能なポリオレフィンを原料に形状と組成を制御したポリオレフィンハイブリッドを合成する手法、およびその特異な相構造、さらに新規なポリオレフィン材料としての各種機能評価についての研究をまとめたものであり、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21年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。