

氏 名	ムハマド エジャズ Muhammad Ejaz
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2063 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 月 23 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	Controlled Surface Grafting of Well - Defined Polymers by Living Radical Polymerization Techniques (リビングラジカル重合による構造の明確な高分子の精密表面グラフトに関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 伊 藤 紳 三 郎 教 授 糊 谷 信 三 教 授 増 田 俊 夫

論 文 内 容 の 要 旨

表面グラフト重合は、重合するモノマーの種類を変えることにより多様な表面特性を付与しうる手段として広く行われている表面改質法である。しかしながら、従来法では表面特性と深く関わるグラフト鎖の分子量、分子量分布およびグラフト密度を制御することは困難であった。本論文は、分子量分布が狭く構造の明確な高分子の新しい合成法として近年世界的に注目されているリビングラジカル重合の簡便性と原理的単純性にいち早く着目し、これを応用することにより表面グラフト重合を精密に制御し、構造の制御されたグラフト表面の構築を試みたもので、序論と6章で構成されている。

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。

第2章では、シリコン基板やシリカ微粒子の表面に固定化した重合開始基を用いて、リビングラジカル重合法の一つである原子移動ラジカル重合(ATRP)によるメタクリル酸メチル(MMA)の表面グラフト重合について詳細に検討し、フリー開始剤の添加が重合制御に有効であることを見出し、これにより鎖長の揃った高分子の精密表面グラフト化に成功している。達成されたグラフト密度は、従来法で得られる値の約10倍にも及ぶ高いもので、これはグラフト鎖が鎖長をほぼ揃えてリビング的に成長した結果であると結論している。

第3章では、ATRP開始基を有するシランカップリング剤(CTS)と高い自己凝集性を有する長鎖アルキル・シランカップリング剤(OTS)の混合物が水面上で各単一成分分子膜相に2次元相分離することを見出し、表面開始ATRP法によりCTS固定化領域にのみ高分子鎖を高密度に成長させたドメイン構造を有するグラフト表面の構築に成功している。さらに、混合膜を展開する水層のpHを調整することにより、相分離ドメインのサイズを制御しうることを示している。

第4章では、表面固定された開始剤単分子膜に対して電子線リソグラフィー技術を適用し、開始基の電子線分解によるパターンニングを施した後、MMAの表面開始ATRPによりグラフト層を成長させた。AFM観察の結果、照射領域のCTSを完全に分解するには $2000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子線量が必要であること、および、約100nmのパターン分解能を有する高密度グラフト層を形成しうることを実証し、精密グラフト重合が高分解能パターン増幅に有効であると結論している。

第5章では、水酸基を保護したグルコース残基を有するメタクリル酸エステル誘導体の表面開始ATRPについて検討している。このモノマーがかさ高い機能団を有するにも関わらずグラフト重合は制御されて進行し、重合後の脱保護反応により定量的に糖残基への変換が可能であることを実証し、構造の明確な糖鎖高分子を高密度で固体表面に固定することにはじめて成功している。また、グラフト密度とモノマー断面積を比較し、グラフト密度がモノマーサイズで規定されることを示唆している。

第6章では、多孔質ガラスフィルターの内表面に化学吸着法によりATRP開始基を固定化した後、MMAの表面開始ATRPを試みている。重合後、グラフト鎖を切り出し、GPC測定を行った結果、平滑基板や微粒子の表面とほぼ同様に、鎖長の揃った高分子鎖が高い密度で細孔内表面に均一にグラフトされていること、重合系中に生成するフリー高分子鎖がグラフト鎖の良い指標となることを明らかにしている。高表面積を有する多孔質材料への精密表面グラフトの成功は、機能性

材料の創成に向けて非常に有意義であると考えられる。

第7章では、可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）機構に基づくリビングラジカル重合法を表面グラフト重合に応用している。本系の最大の特徴は、グラフト表面層の局所的な領域で効率的な連鎖移動が起こりうることである。グラフト鎖末端にRAFT反応を担うジチオエステル基を導入した後、スチレンの熱重合により生成するグラフト鎖のGPC測定結果をもとにラジカル同士の再結合停止反応を詳細に解析し、RAFT系に特有な現象として、表面での効率的なラジカルマイグレーション（反応拡散）が起こることを実証している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、構造の明確な高分子の新しい合成法として世界的に注目されているリビングラジカル重合の簡便性と原理的単純性にいち早く着目し、この重合法の適用により従来法では困難であった表面グラフト重合の精密制御の可能性を検討し、これを応用して構造の明確な新規グラフト表面の構築を試みたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 材料表面に固定化した重合開始基を用いて、リビングラジカル重合の一種である原子移動ラジカル重合（ATRP）法による表面開始グラフト重合について詳細に検討した結果、フリー開始剤の添加が重合制御に有効であることを見出し、これにより鎖長の揃った高分子を従来にない高い密度でグラフトすることにはじめて成功した（精密グラフト重合手法の確立）。
2. 2次元相分離および電子線リソグラフィー技術を利用して、パターン化されたグラフト表面の構築、すなわち、グラフト表面のモルホロジー制御に成功し、精密グラフト重合により約100nmという高い分解能で開始基単分子膜に施された微細パターンの増幅が可能であることを明らかにした。
3. 機能性モノマーのグラフト重合による糖鎖高分子の精密表面グラフトおよび多孔質材料の細孔内表面への精密グラフトを試み、本精密グラフト重合法が表面特性の制御に基づく機能材料の創成に有用であることを実証した。
4. 可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）機構に基づくグラフト重合について検討し、RAFT系に特有な現象として、表面での効率的なラジカル・マイグレーション（反応拡散）の存在を発見した。

以上要するに本論文は、リビングラジカル重合法を利用して新しい精密表面グラフト法を確立するとともに、本法が表面構造制御に基づく新規な表面機能化法として有用であることを実証したもので、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13年2月19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。