

氏 名	おお いし よう へい 大 石 洋 平
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2834 号
学位授与の日付	平 成 19 年 5 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 分 子 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Dynamics and Structure of Polybutadienyl Lithium Living Anionic Chains Aggregated in Non-polar Solvent (無極性溶媒中におけるポリブタジエニルリチウム・リビングアニオン鎖の会 合体のダイナミクスと構造)
論文調査委員	(主 査) 教 授 渡 辺 宏 教 授 堀 井 文 敬 教 授 金 谷 利 治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、リビングポリブタジエニルリチウム鎖がベンゼン中で形成する会合体のダイナミクスに関する研究成果をまとめたものであり、全7章から成る。以下、章ごとに内容をまとめる。

第1章は序章であり、研究の背景と目的が述べられている。Liを対カチオンとするリビングアニオン鎖が無極性溶媒中で形成する会合体の構造に関するこれまでの研究結果がまとめられ、無極性溶媒中のリビングアニオン重合は微量の解離鎖のみを活性種として進行するという従来の仮説が説明されている。

第2章は実験の詳細を述べた章であり、本論文で用いる試料の合成と分子特性決定の方法、および、核磁気共鳴 (NMR)、粘弾性、光および中性子散乱測定などの原理と手法がまとめられている。

第3章では、s-ブチルリチウムを開始剤としてベンゼン中で重合したポリブタジエニルリチウム (PBLi) モノアニオン系に対して、 ^7Li -NMR測定、粘度測定、中性子および光散乱測定を行って、PBLi鎖の会合体の寿命と構造を検討している。散乱測定の結果から、会合体の主成分の会合数 f は4であるが、巨大会合体もわずかながら共存しているという従来の知見が確認された。 ^7Li -NMR測定では、異なる化学状態 (会合状態) にあるLi種の交換過程が検出された。 ^7Li -NMRスペクトルを解析することで、Li種の交換の時定数、すなわち会合体の寿命を実験的に決定した。この寿命はPBLi鎖の濃度と分子量に強く依存し、その活性化エネルギーはC-Li結合の解離エネルギーよりかなり小さいことが見いだされた。これらの結果は、会合体から解離した個々のPBLi鎖の運動はLi種の交換にほとんど寄与していないこと、すなわち、会合体同士の衝突・融合によってLi種の交換が起こっていることを示唆する。この結果に基づき、会合体同士の拡散・衝突に要する時間と会合体の融合の際の浸透圧自由エネルギーの増加を考慮した動力学モデルを構築し、このモデルが会合体寿命の実験データを良く記述することを示した。

第4章では、ジフェニルエチレンとLi金属の反応で得た2官能性の開始剤を用いて両端に会合部位 (Li) を有するPBLi₂ジアニオン鎖をベンゼン中で重合し、この鎖が形成する網目型会合体の寿命を、粘弾性測定と ^7Li -NMR測定によって調べている。この網目型会合体は、単一指数型の粘弾性緩和を示すことが見いだされた。この緩和は網目の架橋点として働くLi凝集部位の交換を反映するので、粘弾性緩和時間は会合体の寿命に一致することが結論された。また、粘弾性測定から求めた会合体寿命が ^7Li -NMR測定から求めた寿命と一致することも示された。さらに、粘弾性緩和強度の検討から、全てのPBLi₂鎖が巨大網目を形成しているわけではなく、相当数のPBLi₂鎖は小さな網目断片や網目に付随したループを形成していることを見いだした。

第5章では、一官能性ブタジエンオリゴマー (oBLi) を開始剤としてPBLiモノアニオンをベンゼン中で重合し、その重合過程におけるモノマーの残存率 $\phi(t)$ を、時間 t の関数として、 ^1H -NMRを用いて追跡している。 $\phi(t) > 0.1$ となる短時間域では、従来の報告のように、 $\phi(t)$ はほぼ単一指数型の減衰を示すが、 $\phi(t) < 0.1$ となる長時間域 (従来検討されなかつ

た時間域)での $\phi(t)$ の減衰は、この単一指数減衰より遅くなることが見いだされた。さらに、化学反応性を持たない中性PBの存在下では、重合の初期段階から $\phi(t)$ の減衰が遅くなる事も見いだされた。これらの実験結果は、会合体と平衡共存している微量の解離鎖のみが重合活性種であるとする従来の仮説では全く説明できない。この結果と第3章の知見(会合体同士の衝突・融合によるLi種の交換)を考慮して、融合会合体と解離鎖の競合による重合の動力学モデルを構築し、 $\phi(t)$ データがこのモデルで良く記述されることを示した。この結果から、従来の仮説とは異なり、重合初期には融合会合体も重合に寄与していることが強く示唆された。

第6章では、第3章において会合体の拡散・衝突時間を推定した際の基盤となった星形バネ・ビード鎖の運動理論(Rouse-Ham理論)の精密解析が行われている。モノアニオン鎖の会合体のモデルとなる星形分岐鎖の運動は、歪み制御の条件下では、従来の研究で完全に解析されている。しかし、第3章の粘度測定で用いたキャピラリー流動は応力制御の条件下での流れ場であり、過渡的状态では、歪み制御の条件下の流れ場と一致しない。換言すれば、過渡的状态でのキャピラリー流動挙動を解析することで、星形鎖の形態に対する詳細な知見が得られる可能性がある。この観点から、応力制御下での星形バネ・ビード鎖の運動を精密解析し、非定常状態での星形鎖の配向関数の分子表式が得られている。この表式は、モノアニオン鎖の会合数に対応する星型分岐数 f が増加するほど、分岐骨格に沿った配向異方性の分布が不均一となることを示唆し、リビングアニオン系についての新しい実験の側面を提示した。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

Liを対カチオンとするリビングアニオン高分子鎖は、ベンゼンなどの無極性溶媒中において、Liを介して会合している。この会合体の構造については多くの研究例があるが、会合体寿命という動的側面は、ほとんど未知のまま残されてきた。本論文は、この動的側面に着目し、核磁気共鳴(NMR)測定、粘弾性測定などの手法を用いて、会合体のダイナミクスについて研究した結果をまとめたものである。論文は序章を含め7章から成っており、得られた結果の概要は以下の通りである。

(1) ベンゼン中で主に4量体会合体を形成しているポリブタジエニルリチウム(PBLi)モノアニオン鎖に対し、 ^7Li -NMR測定から、異なる化学状態にあるLi種の交換の時定数、すなわち会合体寿命を決定した。この寿命は鎖の濃度と分子量に強く依存し、その活性化エネルギーはC-Li結合の解離エネルギーより小さいことを見いだした。この結果は、会合体が衝突・融合し、そのLi凝集部分が融合・再開裂することによってLi種の交換が起こることを示唆する。会合体衝突に要する時間と会合体融合に伴う浸透圧自由エネルギーの増加を考慮したモデルを構築し、このモデルが会合体寿命の実験データを良くする記述することを示した。また、会合体の衝突時間の推定に用いたバネ・ビード理論の精密解析も行った。

(2) 二官能性の PBLi_2 ジアニオン鎖がベンゼン中で形成する網目型会合体に対して、粘弾性および ^7Li -NMR測定を行い、これらの手法で決定した会合体寿命が互いに一致することを示した。また、網目の架橋点として働くLi凝集部分の融合・再開裂によって網目が緩和することを見いだした。

(3) ベンゼン中におけるPBLiモノアニオンの重合過程を ^1H -NMR測定によって追跡し、モノマー残存率が長時間域において非単一指数型減衰を示すこと、化学反応性を持たない中性PBの存在下で重合が遅延することを見いだした。この挙動は、解離鎖のみが重合活性種であるとする従来の仮説では全く説明できず、融合会合体も活性種として働くことを示唆する。この結果に基づき、解離鎖と融合会合体による競合的重合を考えたモデルを構築し、このモデルがモノマー残存率の減衰挙動を良く記述することを示した。

以上要するに、本論文は、無極性溶媒中においてLiを対イオンとするリビングアニオン鎖の物理化学的性質を明らかにし、アニオン重合の動力学の記述を精密化したものである。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19年3月20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。