

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 但馬 敬介

高分子の物性は、様々なレベルの構造因子によって支配されている。すなわち、分子の骨格構造やシーケンスなどの1次構造から、高分子鎖の配列などの高次構造までが、物性を制御する因子となる。そのため、優れた機能を持つ高分子材料の開発には、これらの構造が精密制御された高分子の合成が重要な課題である。これまで、特に一次構造の制御を目的として様々な精密重合触媒が開発されてきた。しかし、金属と配位子の組み合わせを主に用いる均一系の触媒では、ナノメートル以上の規則性に関わる高次構造を制御することは不可能である。一方、自然界においては、これらの制御は高分子の合成段階において達成されており、『秩序を持って配置された重合触媒サイト』が重要な役割を果たしている。人工の系でナノスケールの構造制御を可能にするためには、同じくナノ構造を持つ優れた反応場の開拓が必要であると考えられる。本研究では、メソポーラスシリカに着目し、高分子合成の反応場としての新しい可能性を探求している。

第一章では、メソポーラスシリカを用いたラクTONの開環重合についての研究成果が述べられている。従来の精密重合触媒の開発においては、主に有機金属錯体を用い、その配位子をチューニングすることで重合反応を規制しようとしている。しかし反応を制御できる空間は配位子の大きさ、つまり活性点のほんの近傍のみに限られてしまう。提出者は、メソポーラスシリカのナノサイズの空孔内表面で重合反応を行うことで、空間による重合反応の規制が可能であると考察している。実際に、ルイス酸性・ブレンステッド酸性の表面を有するアルミニウム含有メソポーラスシリカを用いて環状エステルのラクTONを活性化し、アルコールを開始剤として重合を行った。その結果、得られる高分子の数平均分子量および分子量分布の制御や、ブロックコポリマーの合成などが可能であると報告されている。

第二章では、メソポーラスシリカを用いたポリエチレンナノファイバーの合成について研究結果が述べられている。自然界のセルロースは繊維方向に分子鎖が配列した結晶構造を有する。これは、微生物による生合成過程で、生体膜内に配列した空孔から高分子鎖が押し出される際、

一方向に集合・結晶化するためであると考えられている。このような系を模倣し、重合触媒の組織化を高分子の組織化につなげることができれば、新しい高分子材料の開発が可能になると期待される。提出者は、一次元のメソ空孔（直径 27 Å）がハニカム状に配列したメソポーラスシリカの反応場を利用することにより、ポリオレフィンの高次構造を、合成と同時に制御することをねらい、研究を行った。この触媒でエチレンの重合を行うと、物理的加工を行っていないにも関わらず、太さ 30-50 nm の微細な繊維構造を持つポリエチレンが生成することが確認されている。XRD、SAXS、DSC 等による検討から、この繊維状ポリエチレンは、主に伸びきったポリエチレン分子鎖からなる結晶で成り立っていることが主張されている。このような分子配向の揃ったポリエチレンは、重合後の延伸処理によって作られ、高強度材料として応用されている。しかし、ここで見られたような微細な繊維構造は、重合後の延伸処理では作ることが不可能であり、新規な高強度材料への応用が期待できる。

第三章では、メソ構造シリカ中での共役ポリマーの合成についての研究結果が述べられている。第一章および第二章において用いてきたアプローチは、焼成したメソポーラスシリカにモノマーを外から加えて空孔内で重合させる、というものである。提出者は、これらとは異なる全く新しいアプローチを考案している。メソポーラスシリカの合成メカニズムにおいては、界面活性剤が形成するロッドミセルをテンプレートとしてヘキサゴナル構造が形成される。これを利用して、骨格中に重合性部位を有する界面活性剤を用いることで、重合部位をシリカチャンネル内に密に配列させることができ、その後重合を行うことで、メソポーラスシリカの構造をポリマーに転写することができるかと考察している。この方法論を用いて、実際にポリジアセチレンとシリカのハイブリッド材料の合成を試みている。その結果、ジアセチレンを含むファイバー状メソ構造シリカ物質の生成を確認し、シリカチャンネル中での一次元のモノマー配列が達成できたと結論している。この物質を加熱すると赤褐色に変化しており、スペクトルによる分析から、加熱によってチャンネル内でジアセチレンの重合反応が進行していると結論している。蛍光スペクトルにおいては、共役ポリマーに由来すると思われる発光が観測されている。また、蛍光顕微鏡による観察で、シリカファイバー全体からの緑色の発光を観測している。以上のように、提出者は、新たな蛍光性ポリジアセチレン／メソポーラスシリカハイブリッド材料を合成する事に成功している。ポリジアセチレンの3次非線形光学効果等の機能を考えると、これらの物質の光機能性材料・光デバイスなどへの応用が期待される。

以上のように、提出者は本研究において、様々なアプローチを用いてメソポーラスシリカを高分子合成の反応制御に用い、重合反応の制御や、新しい機能性材料の開発にきわめて有用な全く新しい方法論を提供している。これらの成果は、ナノ構造を利用する高分子合成という、新しい分野を開拓すると同時に、有機／無機複合ナノテクノロジーや、新規な材料、デバイス開発などに大きく貢献するものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。