

審査の結果の要旨

氏名 濱田 崇

高分子の一次構造はその物性に直接関連するものであり、一次構造の制御された高分子を合成すること、ならびにその構造的特徴に基づく物性を見出すことは基礎・応用の両面で重要である。本論文は、特異な反応性をもつ非対称二酸無水物を用いて交互共重合ポリイミドを簡便に合成する手法を提示するとともに、両親媒性コポリイミドならびにコポリアミド酸の一次構造とそれらの会合挙動との関連性についての知見を与えるものであり、5章より構成されている。

第1章は序論で、本論文の研究背景と目的および構成について述べている。

第2章では、非対称脂環式二酸無水物 *rel*-[1*R*,5*S*,6*R*]-3-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン)(DAn)の位置選択的な反応性を利用した交互共重合ポリイミドの *one pot* 合成について述べている。まず、0°CではDAnへのアミンの求核攻撃が2位のカルボニル基に対して95%以上の位置選択性で進むことを明らかにしている。次いで、1当量のDAnとそれぞれ0.5当量の4,4'-オキシジアニリン (ODA) ならびに *p*-フェニレンジアミン (PPD) を用いて、一方のジアミンモノマーを0°Cで徐々にDAnに加え、次いで他方を加えることで2:1付加物を経て交互コポリアミド酸が得られ、それを脱水閉環すると交互コポリイミドとなること、ならびに室温で一度にモノマーを混合するとランダムコポリイミドが得られることを明らかにしている。反応温度やモノマーの混合順を変えることで互いに一次構造の異なる4種のコポリイミドを得て、それらの溶解性は互いに同等であること、ならびにランダムコポリイミドの方が交互共重合体よりも高いガラス転移温度を示すことを明らかにし、後者について、ホモポリイミドの熱物性との比較に基づいて、PPDが連続した部分構造の剛直性に起因するものと解釈している。

第3章では、両親媒性コポリイミドの合成と、その水中での会合挙動について述べている。まず、テトラエチレングリコールビス(4-アミノフェニル)エーテルならびに1,9-ビス(4-アミノフェノキシ)ノナンを用いて、DAn との間でコポリイミドを合成している。これを *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)1対水4の混合溶媒に溶かし、透析によりDMFを除去することで、交互およびランダムコポリイミドがそれぞれ平均粒径90 nm ならびに35 nm の会合体を与えることを見出しており、この違いを、ランダム型では透析過程で隣接した疎水ジアミン

部がコンパクトな疎水ドメインを形成するためであると考察している。また、コポリイミド粒子の分散液を乾燥して得た薄膜を加熱して、150℃では粒子が互いに融着するものの、初期の形状を十分保っていることを明らかにしている。

第4章では、両親媒性ポリアミド酸の水中での会合体形成挙動について述べている。第1節ではまず、DAnと3,5-ジアミノ安息香酸アルキルエステルからなるホモポリアミド酸の水中での会合挙動を解析している。エステル部アルキル基の炭素数が3,9および16のホモポリアミド酸について、対応するトリエチルアミン塩が水中で自発的に会合体を形成し、その平均粒径はそれぞれ531, 151, 11 nmとなることを見出して、アルキル側鎖の鎖長が会合体のサイズに著しく大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。第2節では、前節の3種のジアミンとODAを用いてコポリアミド酸を調製し、それらのトリエチルアミン塩が水中でそれぞれ単分散の粒径をもつ会合体を形成し、その平均粒径が81ないし293 nmであることを見出している。前節と同様アルキル鎖長が長いと会合体のサイズが小さくなることを確認する一方で、ランダム共重合体が交互共重合体よりもサイズの大きな会合体を形成することを明らかにしている。第3節では、光応答性高分子会合体の開発を行っている。3,5-ジアミノ安息香酸2-ニトロベンジルエステルとDAnから得られたホモポリアミド酸のトリエチルアミン塩が水中で自発的に平均粒径81 nmの会合体を形成すること、ならびに疎水性の色素分子Nile Redを容易に取り込むことを確認している。次いで、この会合体に光照射を行うと光反応によりエステル部が分解して高分子側鎖がカルボン酸となり、それに伴って会合体が崩壊すること、その際、疎水性ゲスト分子が放出されることを明らかにするとともに、一連の変化が平均粒径41 nmの過渡的な会合体を経て進行することを見出している。

第5章は総括であり、得られた結果をまとめ、今後の展望を述べている。

以上要するに本論文は、一般には特別なモノマー分子の設計や多段階合成が必要とされる縮合重合系交互共重合体が容易に得られる系を提示するとともに、それに立脚して両親媒性交互共重合体の一次構造と会合挙動の相関についての知見を与えたものであり、その結果は高分子化学ならびに高分子材料の分野の進展に寄与するところ大である。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。