



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Systematic Synthesis of Multicyclic Polystyrenes toward Understanding Topology-property Relationship
Author(s)	海老井, 大和
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16870号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16870
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99715
Type	doctoral thesis
File Information	EBII_Yamato_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 海老井 大和

学 位 論 文 題 名

Systematic Synthesis of Multicyclic Polystyrenes toward

Understanding Topology–property Relationship

(高分子トポロジーと物性の相関解明を目指した多環状ポリスチレンの系統的合成)

単環状ポリマーは末端構造を持たないことから、直鎖状ポリマーと比較して高いガラス転移温度 (T_g) や低い固有粘度 ($[\eta]$) などの興味深い物性を示す。そのため近年では、一分子内に複数の環状ユニットを有する多環状ポリマーの合成も試みられており、物性のみならずその構造を活かした機能性材料への応用も期待されている。しかし、多環状ポリマーは構造が複雑であるため、単環状ポリマーと比べて合成の難易度が高いと考えられてきた。これに対し、直鎖状ポリマーの両末端に導入したノルボルネニル基を連鎖的に反応させる方法 (環化重合法) により、多環状ポリマーを簡便合成できる手法が最近提案されている。しかし、先行研究においては、主鎖にエステルやエーテル結合を有する多環状ポリマーの合成に終始しており、工業的に重要な汎用ビニルポリマーから構成される多環状高分子の合成はほとんど未開拓であり、その物性についても体系的な理解には至っていなかった。以上の背景から、本研究は、環化重合による多環状ポリスチレン (mc-PS) の合成手法確立を目的とした。さらに、得られた mc-PS の熱分析、粘度測定、散乱測定などを通じて多環状構造と諸物性の相関関係を調査した。

本学位論文は全五章から構成されている。

第一章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第二章では、環化重合法を用いた mc-PS の合成経路確立に着手した。具体的には、グラブス第 3 世代触媒を用いて、両末端にノルボルネニル基を有する PS マクロモノマーの環化重合を大希釈条件下で行った。得られたポリマーについて構造および分子量特性を評価した結果、目的とする mc-PS が得られたことを確認した。マクロモノマーと触媒の仕込み比を変化させることにより環状ユニット数の制御が可能であり、最大で環状ユニット数を平均 239 個持つ mc-PS の合成に成功した。また、マクロモノマーの分子量を変えて上記と同様の反応を行うことにより環状ユニット分子量の制御も可能であり、最大で分子量約 52,000 の環状ユニットからなる mc-PS の合成に成功した。これらの環状ユニット数および環状ユニット分子量はいずれも、従来報告されている多環状ポリスチレンの限界を大きく上回るものである。さらに、ブロック共重合体型マクロモノマーの環化重合ならびに異種マクロモノマーとの環化共重合により、PS セグメントを含有する多環状コポリマーの合成を達成した。以上より、環化重合に基づく本手法によって、mc-PS を簡便かつ汎用的に合成できることが確認された。

第三章では、上記で確立した手法により得られた mc-PS を用いて、バルクおよび溶液中での系統的な物性評価を行った。また、側鎖に線状鎖を有するグラフト型 PS も用意し、これらとの物性比較を通じて、多環状トポロジーが諸物性に及ぼす影響を調査した。その結果、mc-PS はグラフト型 PS と比較して、高い T_g および熱分解温度を示すとともに、より小さな流体力学的体積および低い $[\eta]$ を有することを明らかにした。さらに、こうした各種物性の傾向は単環状ポリマ

一で報告されてきた挙動とは異なり、多環状トポロジーに特有の効果が物性に反映されていることを明らかにした。溶液中での小角 X 線・中性子散乱測定の解析からは、mc-PS がグラフト型 PS と比較して大きなクーン長を有していることが明らかにした。加えて、環状ユニット数の増加に伴い、mc-PS のコンフォメーションが球状から円柱状へと遷移することを明らかにした。以上より、多環状ポリスチレンの系統的な物性評価に初めて成功した。

第四章では、マクロモノマーの合成プロセスを改良し、mc-PS の調製をより容易にすることで、多環状トポロジーに由来する物性のさらなる系統的検証に挑んだ。具体的には、第二章および第三章ではアニオン重合により合成された PS ジオールを出発原料としてマクロモノマーを調製していたのに対し、本章では原子移動ラジカル重合を第一段階とし、これに続く末端変換によってマクロモノマーを合成する経路を確立した。また、本合成経路に基づき重水素ラベル化されたマクロモノマーの調製も可能となり、対応する重水素化多環状ポリスチレン (mc-dPS) の合成へ展開した。続いて、本手法に基づいて調製した一連の mc-PS および対応する mc-dPS を用いた小角中性子散乱測定 (SANS) により、mc-PS 単体および線状 PS とのブレンド中における mc-PS 鎖の構造を系統的に評価した。その結果、バルク状態において、mc-PS は同程度の分子量を有する線状 PS および単環状 PS と比較して、より小さな慣性半径 (R_g) を示すことを明らかにした。また、ガウス鎖モデルとの比較から、バルク中において mc-PS の排除体積効果は完全には遮蔽されていないことが示唆された。一方、線状 PS ブレンド中の mc-PS の R_g を評価したところ、絡み合い点間分子量よりも大きな環状ユニット分子量を有する mc-PS では、線状 PS 分率の増加に伴って R_g が増加する傾向が認められた。この R_g の増大の程度は環状ユニット数の増加とともに顕著になることがわかった。これらの結果は、線状鎖分率および環状ユニット数の増加に伴い、一つの環状ユニットに貫通する線状鎖の数が増加し、その結果として mc-PS の分子鎖が膨潤したことを意味する。以上より、本章ではマクロモノマーの合成法を改良して mc-PS および mc-dPS を調製し、SANS を用いて mc-PS 単体および線状鎖とのブレンド中における mc-PS 鎖の構造を系統的に評価した。

第五章では、本論文において確立した多環状ポリスチレンの合成手法およびに物性・構造解析の結果を総括するとともに、今後の展望について記した。