



# 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                 | <a href="https://doi.org/10.14943/doctoral.k16870">https://doi.org/10.14943/doctoral.k16870</a>                                       |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/99715">https://hdl.handle.net/2115/99715</a>                                                     |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                       |
| File Information    | EBII_Yamato_review.pdf, 審査の要旨 <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a> |



# 学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 海老井 大和

|       |    |      |        |
|-------|----|------|--------|
| 審査担当者 | 主査 | 教授   | 松本 謙一郎 |
|       | 副査 | 教授   | 佐藤 敏文  |
|       | 副査 | 特任教授 | 佐田 和己  |
|       | 副査 | 准教授  | 磯野 拓也  |
|       | 副査 | 准教授  | 山本 拓矢  |
|       | 副査 | 教授   | 猪熊 泰英  |
|       | 副査 | 教授   | 三浦 章   |

## 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生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。これに対し、所属研究室では、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ことを報告している。これまでの先行研究において、主鎖にエステル結合を有する多環状ポリエステルの系統的合成を達成しているものの、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、本論文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ている。さらに、それらの熱分析、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。

本学位論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者はまず、環化重合法を用いた mc-PS の簡便な合成手法を確立した。具体的には、グラブス第 3 世代触媒(G3)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に依存した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。本研究では環状ユニットの数および分子量の制御に成功し、環状ユニット数は最大で平均 239、環状ユニット分子量は最大で約  $52,000 \text{ g mol}^{-1}$  からなる mc-PS の合成に成功した。これらの値はいずれも、従来報告されている値を大きく上回るものであった。以上より、mc-PS の系統的な合成手法の確立を達成した。

続いて、筆者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、こうした各種物性は単環状ポリマー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 線散乱測定の解析からは、mc-PS がグラフト型 PS と比較して、高分子の剛直性を表すパラメータであるクーン長が大きくなることが明らかとなった。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。

最後に、筆者は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。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った。以上より、筆者は SANS を用いることで初めて mc-PS のバルク状態における構造の系統的理解に成功した。

これを要するに、筆者は環化重合法に基づく mc-PS の汎用的な合成プラットフォームを構築し、環状ユニットの数および分子量を制御した mc-PS を系統的に合成することに成功した。また、得られた mc-PS は、多環状トポロジーに起因した特徴的な熱特性および溶液物性を示すことを明らかにした。さらに、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。以上の成果は、多環状トポロジーが高分子の物性および構造に及ぼす影響の基礎理解を深化させるとともに、多環状ポリマーを活用した新規機能性高分子材料の創出に向けて有望な指針を与えるものである。よって、筆者は北海道大学の博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。