

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロタキサン構造を架橋点に有するポリロタキサンネットワークの合成と特性評価
Title(English)	
著者(和文)	張 琴姫
Author(English)	Keumhee Jang
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9279号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,芹澤 武,浅井 茂雄,早川 晃鏡,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9279号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	有機・高分子物質	専攻	申請学位(専攻分野)：	博士	(工学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学籍番号：			指導教員(主)：	高田 十志和	
Student ID Number			Academic Advisor(main)		
学生氏名：	張 琴姫		指導教員(副)：		
Student's Name			Academic Advisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「ロタキサン構造を架橋点に有するポリロタキサンネットワークの合成と特性評価」と題し、6章より成っている。

第1章「緒言」では、ポリロタキサンの合成法およびポリロタキサンネットワークの合成法と特性に関する従来の研究を概観し、本論文の目的と意義について述べた。

第2章「安定ニトリルオキシドを末端封鎖剤に用いる CD 含有ポリロタキサンの全固相合成」では、 α -CD または完全メチル化された α -CD を輪成分とするポリロタキサンの固相合成と、得られたポリロタキサンを用いた架橋反応について述べた。半固相合成では、擬ポリロタキサンを形成する貫通反応を水中で、末端封鎖反応は固相で行う2段階反応による方法でポリロタキサンの合成を達成した。一方、全固相合成では貫通反応、末端封鎖反応とともに固相条件下 **one-pot** で行う方法でポリロタキサンを合成した。得られた結果から、軸ポリマー末端のアリル基と末端封鎖剤の安定ニトリルオキシド基との 1,3-双極子付加環化反応が固相中でも進行したことを確認した。また、ポリロタキサンの架橋反応を行ったところ、ゲル化は進行したが、溶解性が低いためか、機械的強度に乏しい脆いゲルしか得られず、ポリロタキサンを架橋するネットワークポリマー合成法は汎用合成法としては十分ではないと結論した。

第3章「CD 含有超分子架橋剤を用いたポリロタキサンネットワークの合成と性質」では、簡便に多彩なポリロタキサンネットワークが得られる新規合成法について述べた。汎用ポリマーへのロタキサン架橋構造の導入が可能な新規架橋剤を開発し、それを用いて様々なポリロタキサンネットワークを合成した。 α -CD オリゴマーおよび末端にかさ高い基と重合性基を有する PEG 型マクロモノマーを混合し、包接錯体構造を持つ超分子架橋剤 (VSC) を調製した。この架橋剤は疑似架橋構造を持つビニル型架橋剤であり、様々なビニルモノマーのラジカル重合系に添加することで、簡便にロタキサン架橋ポリマー (RCP) を得ることができた。VSC はロタキサン架橋構造を持つ初めての架橋剤であり、多様なビニルポリマーへロタキサン架橋構造を導入できる有用な架橋剤である。得られたポリマーの熱的性質、力学強度、粘弾性等について評価した結果、ロタキサン架橋構造に基づく特性を示すことを明らかにした。

第4章「 γ -CD /マクロモノマー超分子架橋剤を用いるビニルポリマーへのロタキサン架橋構造の導入」ではより簡便に RCP を得る方法について述べた。 α -CD オリゴマーに代わる環状成分として、内孔に PEG 鎖を2本取り込むことのできる γ -CD を用いて同様の VSC 並びに RCP を合成した。 γ -CD と PEG 型マクロモノマーを混合すると白濁したゲル状 VSC が得られ、それを *N,N'*-ジメチルアクリルアミド (DMAAm) などのビニルモノマーのラジカル重合系に添加することで RCP を透明なゲルとして得た。フィルムとして得られたヒドロゲルは水などの各種溶媒に対して良好な膨潤性を示した。また、 γ -CD から合成した VSC を架橋剤として、*N'*イソプロピルアクリルアミドのラジカル重合を行って得られた RCP は LCST 前後で迅速な温度応答性を示す特徴的なヒドロゲルとなることを明らかにした。 γ -CD は生分解性を持つ CD でしかも市販されており、本 VSC により非常に簡便に有用な RCP が得られる可能性が高いと結論した。

第5章「超分子架橋剤の機能性ゲルへの応用の試み」では、ビニルモノマーに機能性ビニルモノマーを使用することで、ロタキサン架橋を生かした機能性ポリマーゲル開発の試みについて述べた。イオン液体型モノマーおよび液晶型モノマーと γ -CD 型 VSC との重合によりネットワーク構造をもつ機能性ポリマーゲルを合成した。良好な特性を持つ機能性ポリマーゲルを得るためには、今後さらなる検討が必要であるが、VSC が機能性モノマーへ応用できることが明らかになったことは重要である。

第6章「総括」では、本研究の結果を総括した。

以上より本論文では、新規ポリロタキサンネットワーク合成法の開発を目的として、CD とマクロモノマーから成る架橋構造を持つ超分子ビニル架橋剤 (VSC) を開発し、多彩なビニルポリマー中にロタキサン架橋構造を極めて簡便に導入する方法を確立し、広範な応用性に加えて特異な温度応答性など重要な特性を見出すことができた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)
学籍番号 : Student ID Number			指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	高田 十志和
学生氏名 : Student's Name	張 琴姫		指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The author described a facile and efficient synthetic method of network polymers having rotaxane structure at the cross-link points in this thesis entitled "Synthesis and Property of Polyrotaxane Networks that have Rotaxane-Cross-link Structure".

First, a catalyst- and solvent-free synthesis of α -CD and permethylated α -CD (PM α -CD)-based polyrotaxanes exploiting a stable nitrile *N*-oxide as an end-capping agent was achieved. The C-C bond-forming end-capping reaction of an allyl group-terminated pseudopolyrotaxane with the nitrile *N*-oxide proceeded smoothly by solid-state grinding in a mortar to afford the corresponding polyrotaxane.

Next, a supramolecularly cross-linked cross-linker, capable of introducing rotaxane cross-links into vinyl polymers, was developed for the rational synthesis of polyrotaxane networks. Experimental results revealed that the combination of an α -cyclodextrin oligomer (CDO) and terminal bulky group-tethering macromonomer (TBM) forms a polymer network structure having polymerizable moieties via supramolecular cross-linking. Radical polymerization of a variety of common vinyl monomers in the presence of the vinylic supramolecular cross-linker (VSC) afforded the corresponding vinyl polymers cross-linked through the rotaxane cross-link (RCP) as transparent stable films in high yields under both photoinitiated and thermal polymerization conditions. The effect of the rotaxane cross-link of RCP was confirmed by thermal property, mechanical property, and viscoelasticity.

For developing a simpler preparation method of RCP, the author envisioned that the inclusion complex of γ -CD and PEG-based TBM can serve as a new supramolecular cross-linker instead of CDO/TBM, because γ -CD can form double-stranded inclusion complex with PEG chains. Radical polymerization of *N,N*-dimethylacrylamide (DMAAm) in the presence of γ -CD based VSC afforded a gelled product as a transparent film. RCP films exhibited higher swelling ability toward various solvents. Moreover, thermoresponsive RCP was prepared by radical polymerization of *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) in the presence of the VSC. The obtained RCP films were showed a unique thermoresponsive property around the lower critical solution temperature (LCST) of PNIPAM. From such outstanding properties of the RCPs, this work proves that the rotaxane cross-link endows the unique properties into the common vinyl polymers.

In this thesis, the author described the synthesis of α -CD- and PM α -CD-containing polyrotaxanes by using the new solid-state synthetic method. In addition, the author developed versatile vinylic supramolecular cross-linkers (VSCs) that have pseudo cross-linked structure. Thus, the VSCs could simply transform various vinyl polymers to rotaxane cross-linked polymers.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).