

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲 第	号	学位申請者氏名	張 琴 炬		
論文審査 審査員	氏 名		職 名	氏 名		職 名
	主 査	高田 十志和	教授	審査員	小西 玄一	准教授
	審査員	芹澤 武	教授		浅井 茂雄	准教授
早川 晃鏡					准教授	

### 論文審査の要旨（2000字程度）

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ている。

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、 $\alpha$ -シクロデキストリン ( $\alpha$ -CD) または完全メチル化された  $\alpha$ -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について述べている。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、末端封鎖反応を固相で行う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ている。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ている。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ている。また、得られたポリロタキサンの架橋反応によりゲル化は進行したが、得られたゲルは機械的強度に乏しい脆いゲルになったことから、ポリロタキサンからのネットワークポリマー合成は直接的で簡便な方法であるが、溶解性が低いことなどの問題点もあると結論している。

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、容易に多彩なポリロタキサンネットワークが得られる新規な合成法について述べている。すなわち、より簡便で汎用性の高いポリロタキサンネットワーク合成の観点から、汎用ポリマーへのロタキサン架橋構造の導入が可能で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ている。 $\alpha$ -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 型マクロモノマーから、それらの包接錯体構造を持つビニル型超分子架橋剤 (VSC) を調製している。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、実際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) を得ている。VSC は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が認められると論じている。

第4章「 $\gamma$ -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、より簡便にロタキサン架橋ポリマー (RCP) を得る方法について述べている。 $\alpha$ -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  $\gamma$ -CD を用いて同様の VSC 並びに対応する RCP を合成している。 $\gamma$ -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ている。得られたヒドロゲルが水を含む各種溶媒に対して示した良好な膨潤性は、RCP の架橋構造を支持している。一方、 $\gamma$ -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た結果、得られた RCP は下限臨界共溶温度 (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ている。 $\gamma$ -CD は生分解性を持つ唯一の CD でしかも市販されている点から、本 VSC により簡便にロタキサン架橋構造をビニルポリマーへ導入することができると結論している。

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新しい機能性ポリマーゲル開発の試みについて述べている。イオン液体型モノマーおよび液晶型モノマーと  $\gamma$ -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ているが、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と述べている。

第6章「総括」では、本研究の結果を総括し、結論を述べている。

これを要するに本論文は、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論を確立したもので、広範な応用性に加えて特異な温度応答性など重要な結果と多くの知見を包含しており、工学上、工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分価値があるものと認められる。