

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子[2]ロタキサンを用いるポリロタキサンの軸成分の性質に及ぼす輪成分の運動性の効果
Title(English)	Effect of Component Mobility on Property of Axle Component of Polyrotaxane Using Macromolecular [2]Rotaxane
著者(和文)	陳震
Author(English)	Zhen Chen
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10125号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,柿本 雅明,石曾根 隆,手塚 育志,中嶋 健
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10125号, Conferred date:2016/3/26, 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

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	ZHEN CHEN (陳 震)	
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	石曾根 隆	教授
	審査員	柿本 雅明	教授		中嶋 健	教授
手塚 育志		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Effect of Component Mobility on Property of Axle Component of Polyrotaxane Using Macromolecular [2]Rotaxane」(高分子[2]ロタキサンを用いるポリロタキサンの軸成分の性質に及ぼす輪成分の運動性の効果)と題し、英語で書かれ、全6章から構成されている。

第1章「Introduction」では、本研究の背景となるポリロタキサン構造における輪成分が軸ポリマーの物性に与える影響を概観し、本研究の目的と意義を明らかにしている。

第2章「Synthesis of Macromolecular [2]Rotaxane with Different Degree of Polymerization and Their Component Mobility-Dependent Property」では、運動性が異なる2種類の高分子[2]ロタキサンの合成とその熱物性について述べている。ヒドロキシル基を軸末端にもつ2級アンモニウム塩とクラウンエーテルからなる貫通錯体を開始剤とし、ジフェニルリン酸を触媒に用いて δ -バレロラクトン (δ -VL) のリビング開環重合を行った後、成長末端水酸基を嵩高いイソシアネートで末端封鎖することにより高分子[2]ロタキサンを合成している。その際、開始剤に対する δ -VLの仕込み比を変えることにより軸長の異なる数種の高分子[2]ロタキサンの合成を達成している。さらに、得られた高分子[2]ロタキサンの2級アンモニウム塩部位のアセチル化により軸成分と輪成分との相互作用を切断し輪成分が軸上を自由に運動できる高分子[2]ロタキサンを得ている。運動性が異なる2種類の高分子[2]ロタキサンの熱物性を評価し、輪成分の運動性が軸成分の熱物性、特に結晶化挙動に与える影響を明らかにし、軸成分であるポリ (δ -バレロラクトン) の重合度が17である時に輪成分の運動性を制御することで結晶性高分子から非晶性高分子へと相転移することも見いだしている。

第3章「Synthesis and Characterization of Macromolecular [2]Rotaxane Having Size-Different Substituents」では、第2章で明らかとなった輪成分の運動性が軸成分の結晶化挙動に与える影響についてさらなる知見を得るために、輪成分の位置や嵩高さが異なる高分子[2]ロタキサンの合成と熱物性について述べている。ヒドロキシル基を軸の両末端にもつ2級アンモニウム塩とクラウンエーテルからなる貫通錯体を開始剤とし、 δ -VLのリビング開環重合を行った後、成長末端水酸基を嵩高いイソシアネートで末端封鎖することにより軸成分の中央に輪成分が固定された高分子[2]ロタキサンを合成し、その熱物性を評価している。その結果、輪成分の嵩高さが軸成分の結晶化を妨げ、またその嵩高さの程度に従って結晶化妨げることを明らかにしている。第2章の結果と合わせ、輪成分の運動性、可動領域、嵩高さが軸ポリマーの物性に大きく影響する因子であると結論している。

第4章「Synthesis and Characterization of Block Copolymer Consisting of Phase Transitionable Macromolecular [2]Rotaxane」では、第2章の結果の応用として、結晶—非晶相転可能な高分子[2]ロタキサンを含むブロックコポリマーの合成とその特性評価について述べている。結晶—非晶相転可能な軸ポリマーを持つ高分子[2]ロタキサンの軸末端の水酸基を開始点として1,5-ジオキセパン-2-オンのリビング開環重合を行い、ハードセグメントとソフトセグメントからなるブロックコポリマーを合成している。結晶性ドメイン上の輪成分の運動性を変えることにより結晶—非晶相転を引き起こし、その前後でのブロックコポリマーの物性変化を明らかにしている。

第5章「Synthesis and Characterization of Rotaxane-Linked Block Copolymer Having Transitionable Axle Polymer Chain」では、結晶—非晶相転可能な高分子を軸成分とする高分子[2]ロタキサンの輪成分上にポリブチルアクリレートが結合した空間連結型ブロックコポリマーの合成とその特性について述べている。結晶—非晶相転可能な軸成分を持つ高分子[2]ロタキサンの輪成分を開始点としてブチルアクリレートのRAFT重合し、空間連結型ブロックコポリマーを高収率で得ている。輪成分の運動性変化による結晶—非晶相転が機械的物性を大きく変えていることを見だし、輪成分のミクロな運動性の変化をマクロな物性変化につなげることに成功している。

第6章「Conclusion」では、本論文の各章で得られた結果について総括し、今後の展望を述べている。

これを要するに本論文は、構造明確な高分子ロタキサンを合成し、構成成分の運動性、可動領域、嵩高さがポリロタキサンの物性に大きく影響することを明らかにし、ミクロな構造変化をマクロなポリマー物性変化に転換することに成功したものであり、工学上ならびに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な価値があるものと認められる。