

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	CD含有口タキサン構造を架橋点に有する架橋高分子の合成と特性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	飯島圭祐
Author(English)	Keisuke Iijima
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10448号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,芹澤 武,大塚 英幸,中嶋 健,小坂田 耕太郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10448号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

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 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	飯島 圭祐		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	高田 十志和	
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)		

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、シクロデキストリン(CD)とポリエーテル型マクロモノマーからなる超分子架橋剤を用いる、ロタキサン架橋構造を有するビニルポリマーの合成とその特性について述べたものである。

第 1 章では、既報のロタキサン架橋構造を有する高分子の合成法や得られる架橋高分子の特性について概観し、本研究の意義、目的について述べた。

第 2 章では、構造明確な輪成分である α -CD の二量体および三量体とポリエチレングリコール(PEG)型マクロモノマーからなる超分子架橋剤(VSC)の合成と構造解析、および VSC を用いたビニル型ロタキサン架橋高分子(RCP)の合成と特性評価を行った結果について述べた。DOSY スペクトル解析により、VSC を構成するコンポーネントの構造や濃度が VSC の構造に影響を与えることを明らかにした。さらに、これを用いて得られる RCP の特性評価の結果、RCP は VSC の構造に応じた物性を発現しており、これは VSC の構造が架橋体内部でも保たれているという予想と一致した結果である。

第 3 章では、簡便に合成でき、かつ長さを自在に制御できるマクロモノマーとしてポリテトラヒドロフラン(PTHF)型マクロモノマーを新たに設計、合成し、それを用いる RCP の合成と得られた RCP の特性評価を行った結果について述べた。PTHF マクロモノマーは、PEG マクロモノマー同様 γ -CD の内孔を 2 本貫通することで VSC として機能することを明らかにし、より簡便なビニル型 RCP の合成を達成した。また、長さの異なるマクロモノマーを用いて得られる RCP では、長いマクロモノマーを用いるほど高延伸性、高強度を示す RCP となることを見だし、架橋点における高分子鎖の可動性が架橋体の特性に直接影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、RCP の力学特性が膨潤溶媒に依存することから、架橋点における超分子的な相互作用も RCP の特性に大きな影響を与えていると考えられる。

一方、本章の後半では、架橋点に高分子鎖の可動性を生み出さないロタキサン構造を導入した共有結合架橋高分子や、ロタキサン架橋と共有結合架橋が混在するハイブリッド架橋高分子を合成し、それらの物性を比較検討することで、架橋点に高分子鎖の可動性を賦与するロタキサン構造の重要性を明らかとした。この結果は CD 含有 VSC を用いる RCP 合成の意義を再確認させるものである。

第 4 章では凝集発光性の色素であるテトラフェニルエチレン (TPE) を蛍光プローブとして導入することによる RCP 中の CD の動的特性評価、およびセルロースナノファイバー (CNF) の導入による RCP の高強度化について述べた。TPE を導入した RCP は、溶媒に膨潤させた状態でも CD の運動性の低下に応じて蛍光発光を示すことを明らかとした。さらに、CD 上に TPE をもつロタキサン架橋型エラストマーを伸張することにより、CD が軸末端へ局在化することに起因すると考えられる蛍光強度の増大を確認した。これらの結果から、TPE を蛍光プローブとして CD 上に修飾することで RCP 中の CD の動的挙動を、蛍光を用いて評価できることを見いだした。また、RCP への一定量の CNF の添加によって破断伸びを損なうことなく破断応力や破断エネルギーが大きな RCP が得られることも見いだした。一方多量の CNF の添加は RCP の脆弱化を招くため、適量の CNF を分散させることが RCP の高強度化に重要であることも明らかにした。これらの機能化と高強度化が達成されたことは、第 3 章で述べた簡便な VSC の合成と相まって、VSC を用いて合成される RCP の応用の幅を広げる意義ある成果である。

これらの結果から、「CD 含有超分子架橋剤を用いて得られるロタキサン架橋高分子の特性を明らかにする」という本論文の掲げる目標に対して明確な知見が得られた。CD は比較的安価な素材であるため、実際にポリロタキサンとして実用化されている。本研究は、こうした CD の特性を活かしたロタキサン架橋高分子の合成と、得られるロタキサン架橋高分子のユニークな性質について、その一端を明らかにしたものである。

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 1 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 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(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 Doctor of	（ 工学 ）
学生氏名： Student's Name	飯島 圭祐		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	高田 十志和	
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)		

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis describes the synthesis and properties of the cross-linked vinyl polymers having rotaxane structure consisting of cyclodextrins (CDs) and polyether-based macromonomers at the cross-link points.

In Chapter 1, the synthetic methods and properties of rotaxane cross-linked polymers (RCPs) are described to clarify the purpose of this thesis.

In Chapter 2, structural analysis of vinylic supramolecular cross-linkers (VSCs) consisting of poly(ethylene glycol) (PEG)-based macromonomer and α -CD dimer or trimer as well-defined wheel components and the synthesis of RCPs using the above cross-linkers are described. DOSY spectra analysis of the VSCs revealed that their structure depended on the concentration of the components and the number of α -CD units. Besides, the conditions for the VSC formation were reflected in the RCP properties, indicating the VSC structure remains in RCP and thus RCP shows characteristic properties depending on the VSC structure.

In Chapter 3, facile syntheses of poly(tetrahydrofuran) (PTHF)-based macromonomers having different lengths and its application to the synthesis of RCPs are described. The PTHF-based macromonomers formed double-stranded pseudorotaxane with γ -CD in water, like PEG macromonomer, and worked as a rotaxane cross-linker to afford corresponding RCPs. Besides, the obtained network polymer showed higher elongation and stress when longer macromonomer was used, pointing the movable region of the polymer chain at the cross-link points directly affects the properties of the network polymer.

In the latter part of this chapter, the importance of introducing rotaxane cross-links into vinyl polymer is described by investigating the property of network polymers having non-movable rotaxane structure at the cross-link points or both covalent-bond and rotaxane cross-link points.

In Chapter 4, investigation of the dynamic character of CD in RCP by introducing tetraphenylethylene (TPE) as a fluorescent probe and reinforcement of RCP by the introduction of cellulose nanofiber (CNF) are described. TPE-modified RCP showed blue fluorescence even under swollen state attributed to the decrease of CD mobility. Moreover, increase of the fluorescence intensity was observed by stretching rotaxane cross-linked elastomer. From these results, dynamic character of CD in RCP can be evaluated by the visual evaluation for the first time. Whereas, introduction of moderate amount of CNF gave stronger RCP, though too much addition of CNF weakened the network polymer due to an aggregation of them. Thus, it was revealed dispersion of CNF in RCP is important for the reinforcement of RCP.

In Chapter 5, obtained results are summarized and future aspect is described.

These results gave important and intriguing knowledge about the synthesis of vinyl polymer-based RCPs using VSCs and their applications.

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 1 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 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).