

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	動的なジスルフィド結合に基づく架橋高分子の分子鎖交換反応に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	高橋 明
Author(English)	Akira Takahashi
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10622号, 授与年月日:2017年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,高田 十志和,石曾根 隆,芹澤 武,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10622号, Conferred date:2017/9/20, 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	高橋 明		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	大塚 英幸	
			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、ジスルフィド結合に基づく架橋高分子の分子鎖交換反応のさらなる拡張を指向し、高効率に分解可能なジスルフィド結合含有エポキシ樹脂の設計指針の確立、および穏和な加熱のみで交換可能な新規ジスルフィドユニットの開発と架橋高分子への展開を行った結果を纏めたものである。以下、各章の内容を述べる。

第1章では、反応性の結合を有する架橋高分子を対象とした高分子反応の既往研究として、架橋高分子の易分解化、および交換可能な結合に基づく展性架橋高分子デザインについて概説した。続いて、ジスルフィド結合の刺激応答性に基づく架橋高分子の研究例について述べたのち、本研究の目的と本論文の概要を記した。

第2章では、エポキシ樹脂の易分解化を可能にする原料としてビス（4-グリシジルオキシフェニル）ジスルフィド（BGPDS）に着目し、BGPDSを用いたエポキシ樹脂の合成、物性評価、分解性評価、および他原料から合成した樹脂との比較結果について記した。BGPDSを原料に用いた樹脂では理論上、ジスルフィド結合が切断された際により低分子量成分が生じるため、高効率な分解が可能と期待した。BGPDSとジアミンとのバルク重合により得られたエポキシ樹脂は、概してジスルフィド結合を持たないエポキシ樹脂に匹敵する機械物性を示したが、塩基存在下で過剰の低分子量ジスルフィドと溶媒中 100℃で混合したところ数十分の時間スケールで迅速に溶解した。一方、BGPDSを用いずに合成したジスルフィド結合含有エポキシ樹脂は 24 時間加熱後も完全には溶解せず、約 20%の重量減少に留まった。このように、BGPDSを原料に用いることが樹脂の易分解化に有効であることを示した。

第3章では、穏和な加熱により均一開裂可能であり、汎用展開可能なビス（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-イル）ジスルフィド（BiTEMPS）に着目し、動的共有結合特性を含む種々の基礎的な知見と各種誘導体の汎用的な合成法について記した。まず、誘導体の合成において起点となるジオール体を市販のピペリジン化合物から3段階で合成し、種々の低分子および高分子誘導体を合成した。電子スピン共鳴スペクトル測定の結果、得られた BiTEMPS 化合物は 100℃前後への加熱により可逆的に均一開裂し、さらに生じるラジカル種は 100℃の空気中でも安定に存在可能であることが<sup>1</sup>H NMR スペクトル測定から判明した。また、それらの化合物が加熱に伴い無色から黄色へと可逆的に色調変化することを見出した。次に、2種類の BiTEMPS 化合物を用いて結合交換特性を評価したところ、室温では交換反応が大幅に抑制される一方、任意の加熱温度において平衡到達時間を十数分から数時間程度まで、空気による影響なしに調整可能であることが明らかとなった。続いて、BiTEMPS を繰り返し単位に有する直鎖状および架橋ポリウレタンをそれぞれ合成し、その高分子鎖組み換え特性を評価した。得られた直鎖状ポリウレタンは異なる濃度の溶液中で加熱を行うことで分子量が可逆的に変化し一方、室温ではその挙動は大きく抑制された。また、BiTEMPS 含有架橋ポリウレタンは溶媒中での膨潤挙動および無溶媒系での損傷修復挙動に関して特異的な温度依存性を示し、BiTEMPS の結合交換特性を反映した結果が得られた。

第4章では、BiTEMPS の結合交換特性をより広範なポリマーへと適用することを目指し、汎用重合法であるフリーラジカル重合による BiTEMPS 含有架橋高分子の合成、およびその高分子鎖組み換え特性の評価結果について記した。まず、低分子 BiTEMPS 化合物を低温ラジカル重合開始剤と室温にて混合したところ、仕込み量の大部分を回収可能であり、今回の系において BiTEMPS と炭素ラジカルとの反応性は十分に低いことが示唆された。続いて、二官能性 BiTEMPS 架橋剤を合成し、メタクリル酸ヘキシルと溶媒中 30℃で攪拌したところ、高い収率で溶媒に不溶の架橋高分子が得られた。これを過剰量の低分子 BiTEMPS 化合物と溶媒中 100℃で混合したところ完全に溶解し、得られたポリマーは目的物の解架橋体に帰属可能な<sup>1</sup>H NMR スペクトルを示した。よって、室温でのフリーラジカル重合により BiTEMPS 含有架橋高分子を合成可能であることが示された。次に、架橋高分子の切断後の修復試験を行ったところ、熱圧縮により切断跡が消失し、機械物性の修復が見られた。BiTEMPS 含有率の高いサンプルではより迅速な外観の修復と修復後の物性向上が見られた他、粉碎後も固体状態のまま透明なフィルムへと再成形が可能であった。この様に、BiTEMPS 架橋剤を用いて合成した架橋高分子の自在な修復・再加工作性が示された。

第5章では、本論文の内容について総括した。

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 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)： 博士 Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	高橋 明		指導教員(主)： Academic Advisor(main)	大塚 英幸
			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 research that offers a methodology for further versatile employment of dynamic disulfide chemistry to chain exchange reactions of cross-linked polymers.

In Chapter 1, preceding studies on the cross-linked polymers incorporated with various exchangeable linkages are reviewed, which focus on degradable and/or malleable network design.

In Chapter 2, efficient degradation of epoxy resins with disulfide linkages prepared from bis(4-glycidyloxyphenyl)disulfide (BGPDS) is demonstrated. BGPDS enables an incorporation of disulfide bonds into diepoxide moiety, which leads to fragmentation into small molecular fractions when the disulfide linkages are cleaved. Furthermore, the resins prepared from BGPDS showed comparable mechanical properties to the resins without disulfide bonds because of the covalent character of disulfide bonds without external stimuli.

In Chapter 3, dynamic covalent chemistry of bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl) disulfide (BiTEMPS) derived from thermally reversible homolytic dissociation of disulfide bonds is presented. High air stability of TEMPS radical was observed even at 100 °C, affording facile employment of thermal dissociation-association equilibria and adjustable bond exchange properties under atmospheric conditions. We also established an efficient synthetic route for a modifiable derivative of BiTEMPS that enabled incorporation of dynamic properties into linear and network polymer structures. The obtained polyurethanes showed controllable molecular weights, temperature-dependent swelling properties, healing ability, and recyclability, reflecting the thermally tunable dynamicity of BiTEMPS.

In Chapter 4, synthesis and malleable properties of network poly(hexyl methacrylate)s synthesized by free-radical polymerization using BiTEMPS-containing di(meth)acrylate cross-linkers are demonstrated. Tolerance of BiTEMPS against carbon radicals at room temperature was revealed, which enabled incorporation of BiTEMPS into vinyl polymers via free-radical polymerization. The molecular structure was characterized after de-crosslinked via bond exchange reaction with excess small BiTEMPS compounds, which confirmed that the target polymer network was synthesized. The obtained poly(hexyl methacrylate)s showed damage-healing, stress-relaxation, and reformable properties after pulverized.

Chapter 5 summarizes the contents of this thesis.

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 1 copy 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).