

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	トポロジー変換可能なブロック共重合体の合成とナノ構造制御
Title(English)	Synthesis of Topology-Transformable Block Copolymers Directed toward Nanostructure Control
著者(和文)	佐藤弘樹
Author(English)	Hiroki Sato
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10770号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,手塚 育志,大塚 英幸,早川 晃鏡,小坂田 耕太郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10770号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文題目: トポロジー変換可能なブロック共重合体の合成とナノ構造制御

本論文は、ロタキサン構造を活用したトポロジー変換可能なブロック共重合体の合成と、そのトポロジー変換に基づいたナノ構造制御を検討した結果について述べたものである。

第1章「序論」では、ブロック共重合体のマイクロ相分離現象とその構造に対するトポロジーの影響について概説し、高分子のトポロジーはその数十ナノメートル程度のマイクロ相分離構造を支配する1つの重要な要因であることを示した。続いて、通常は困難である高分子のトポロジーを変換した例を紹介し、中でも分子スイッチ素子であるロタキサンを利用した高分子のトポロジー変換法の優位性を示した。これらを踏まえ、本研究の目指すところであるロタキサン構造を活用したブロック共重合体のトポロジー変換とこれに基づくナノ構造制御の新規性を示し、本研究の科学的な意義付けを行った。

第2章「高分子[2]ロタキサンの輪成分の位置制御における末端構造の効果」では、トポロジー変換の基盤となる高分子ロタキサンのスイッチ挙動に関連して、今まで検討が不十分であったクラウンエーテルとウレタンとの相互作用を詳細に解析した結果について述べた。低分子モデルロタキサンを合成し、その構造解析を行った結果、強い相互作用部位である2級アンモニウム塩部位とクラウンエーテルとの相互作用を*N*-アセチル化により切断した状態において、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルイソシアネートで封鎖されたロタキサンではウレタン水素とクラウンエーテルとの間に水素結合が形成され、輪成分は末端に局在化することが明らかとなった。一方、2,4,6-トリメチルフェニルイソシアネートで封鎖されたロタキサンでは、輪成分はウレタン末端に局在化しないことが示唆された。これらに対応する高分子[2]ロタキサンの合成とNMRの比較を行った結果、低分子モデルと同様の傾向が得られた。すなわち、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルイソシアネートで封鎖された高分子[2]ロタキサンでは輪成分は主としてウレタン末端に局在化する一方、2,4,6-トリメチルフェニルイソシアネートで封鎖されたものでは輪成分は末端に局在化しないことが示唆された。また、ウレタンとクラウンエーテルとの相互作用について会合定数測定および計算化学による定量的評価を行った結果、その相互作用は弱いものであり、輪成分の局在性におけるインターロック構造の重要性が明らかとなった。

第3章「ロタキサン構造を活用するABCトリブロック共重合体の合成と星型/線状トポロジー変換ならびにナノ構造制御」では、ロタキサン構造で連結されたABCトリブロック共重合体の合成と星型/線状トポロジー変換、ならびに変換前後でのマイクロ相分離構造の変化について述べた。新規3官能性擬[2]ロタキサン開始剤を設計・合成し、これを用いてポリエチレンオキシド(PEO)-ポリ(δ -バレロラクトン)(PVL)-ポリスチレン(PS)からなるロタキサン連結された星型ABCトリブロック共重合体を、段階的なりビング開環重合、RAFT重合、クリック反応により比較的良好な収率で得た。また、そのアンモニウム塩部位を*N*-アセチル化することで輪成分が軸高分子の末端へと移動し、線状ABCトリブロック共重合体へとトポロジー変換されることをNMRおよびGPCにより明らかにした。トポロジー変換前後での薄膜状態におけるマイクロ相分離構造の変化をAFMにより観察し、またその表面親水性がトポロジー変換に対応して顕著に変化することを見出した。更に、同様の手法を用いてより分子量の大きいポリジメチルシロキサン(PDMS)-PVL-PSからなるトリブロック共重合体を合成し、その星型/線状トポロジー変換によるマイクロ相分離構造の変化をDSC、SAXSおよびTEMにより評価した結果、星型トリブロック共重合体ではスフィア構造、線状トリブロック共重合体では穴あきラメラ構造を形成することが示唆され、トポロジー変換によりマイクロ相分離構造の大幅な変化を誘起可能であることを示した。

第4章「非晶性ポリエステルを軸高分子とする高分子[2]および[3]ロタキサンの合成ならびに星型 A_2B_2 /線状ABAトポロジー変換」では、非晶性ポリエステルを軸高分子とする高分子[2]および[3]ロタキサンの合成およびこれを用いた2成分テトラブロック共重合体の星型 A_2B_2 /線状ABAトポロジー変換について述べた。非晶性ポリエステルとして、ポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)を軸高分子に有する高分子[2]ロタキサンを、重合反応条件を最適化することにより良好な収率で得た。同様の手法を用い、新たに設計した2官能性の擬[3]ロタキサンを開始剤として用いることで、輪成分状にRAFT

剤部位を有する高分子[3]ロタキサンが得られた。これを高分子連鎖移動剤とする RAFT 重合により、ロタキサン構造で連結された星型 A_2B_2 テトラブロック共重合体が中程度から良好な収率で得られた。アンモニウム塩部位を *N*-アセチル化することにより 2 つの輪成分は高分子鎖の中央からそれぞれ逆末端側へと移動し、トポロジーは線状 ABA へと変換された。これに伴い GPC において溶出時間の減少が観察された。また、トポロジー変換前後での SAXS からミクロ相分離構造の変化が見られるとともに、動的粘弾性試験により力学物性の変化を誘起可能であることを明らかにした。

第 5 章「サイズ相補性高分子[2]ロタキサンの合成とデスリップ挙動ならびに分解性ブロック共重合体への応用」では、2,6-ジメチルフェニル基を軸末端に有するサイズ相補性高分子[2]ロタキサンの合成とそのデスリップ挙動ならびにこれを用いた分解性ブロック共重合体の開発について述べた。高分子[2]ロタキサンの末端構造の検討過程で、2,6-ジメチルフェニル基を末端に有するロタキサンが安定に単離可能でありながら特定条件下で輪成分が脱離するサイズ相補性ロタキサンであることを見出した。また、そのデスリップ挙動の詳細な検討を行った結果、デスリップ速度は軸の長さによらず、末端の大きさと輪成分上の電子性に顕著に影響されることを明らかにし、これらの結果に基づいてデスリップ過程のメカニズムを提唱した。末端構造の比較により、輪成分は末端のメチル基を 1 つずつ乗り越えるという、特徴的なデスリップ挙動を示すことも示唆された。更には、サイズ相補性ロタキサン構造を高分子の連結点として利用することで、温和な条件下で共有結合の切断を伴うことなく構成鎖へと分解する、新たな分解性ブロック共重合体を開発した。

第 6 章「結論」では、本研究の結果を総括し、今後の展望について述べた。

以上、本論文「トポロジー変換可能なブロック共重合体の合成とナノ構造制御」においては、通常は合成後の変換が困難である高分子のトポロジーを変換可能なブロック共重合体を合成し、そのトポロジー変換挙動を分子レベルで詳細に明らかにするとともに、星型/線状トポロジー変換前後においてミクロ相分離構造が変化することも見出した。高分子の構造は、サブナノメートルオーダーの化学構造、数ナノメートルオーダーのトポロジーに代表される分子鎖形態、数十ナノメートルオーダーのミクロ相分離構造というように、本質的な階層性を有している。本研究はロタキサンという動的な分子素子を利用することにより、単一の高分子でありながらその化学構造の制御からトポロジーの変換、そしてミクロ相分離構造の制御を可能にする、高分子のナノ構造におけるセントラルドグマに新たな視点と手法を提示するものである。高分子材料の物性は当然そのナノ構造に大きく依存することから、本研究は高分子科学と言う学術の発展に寄与するのみならず、既存の汎用高分子材料の可能性を飛躍的に広げうるものであり、本研究を基盤とした基礎・応用両面での更なる発展が期待される。