T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

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

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

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について述べたものである。

第 1 章では、ブロック共重合体のミクロ相分離現象とその構造に対するトポロジーの効果について概説するとともに、本研究の科学的な意義付けを行った。

第 2 章では、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。種々の低分子および高分子[2]ロタキサンを合成し、その構造解析を行った結果、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)フェニル基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一方、2,4,6-トリメチルフェニル基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を見出した。

第 3 章では、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ミ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、これを用いて段階的なリビング開環重合、RAFT 重合、クリック反応によりロタキサン構造で連結された星型 ABC トリブロック共重合体を得た。また、そのアンモニウム塩部位を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 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ミクロ相分離構造の変化を DSC、AFM、SAXS、TEM といった手法により評価し、トポロジー変換によりミクロ相分離構造の大幅な変化を誘起可能であることを明らかにした。

第 4 章では、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。新たに設計した 4 官能性の擬[3]ロタキサンを開始剤、ポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)を軸高分子とし、輪成分上に RAFT 剤部位を有する非晶性高分子[3]ロタキサンを得た。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を得た。アンモニウム塩部位を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。また、トポロジー変換前後においてミクロ相分離構造の変化が見られるとともに、これに伴い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 章では、新規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。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挙動を示すことを見出した。また、そのデスリップ挙動の詳細な検討により、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機構が示唆された。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、変換前後においてミクロ相分離構造およびその物性が変化することも見出した。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。

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

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

In this paper, the author described the synthesis of the topology-transformable block copolymers facilitated by rotaxane structure and the control of nanostructure of the polymers based on their topology transformation.

In Chapter 1, the background and the purpose of this research were described.

In Chapter 2, the detailed study on the switching behavior of macromolecular [2]rotaxanes between ammonium/urethane stations was described, giving a basis of the topology transformation system.

In Chapter 3, the synthesis, star/linear topology transformation and nanostructural change of the rotaxane-linked ABC triblock copolymers were described. Rotaxane-linked ABC star terpolymers were obtained from a trifunctional pseudo[2]rotaxane initiator. The topology was transformed to linear by movement of the wheel moiety. The change in the microphase separation morphology accompanied by the topology transformation was studied, demonstrating that the topology transformation can induce the large change in the microphase separation morphology.

In Chapter 4, the synthesis of macromolecular [2] and [3]rotaxanes comprising an amorphous polyester as an axle chain and the topology transformation of block copolymer based on a macromolecular [3]rotaxane from A_2B_2-star to ABA-linear were described. RAFT polymerization with a macromolecular [3]rotaxane as a chain transfer agent yielded a rotaxane-linked A_2B_2-star tetrablock copolymer. The subsequent change with topology transformation in the microphase separation morphology was studied, in combination with the alteration of the physical property of the polymer.

In Chapter 5, stimuli-responsive degradable block copolymer derived from size-complementary macromolecular [2]rotaxane scaffold was described. A macromolecular [2]rotaxane with 2,6-dimethylphenyl terminal group was synthesized and shown to be stable under neutral condition, while the deslipping of the wheel moiety was occurred under basic condition. The mechanism of the deslipping was studied. Such deslipping was applied to the degradation of AB diblock copolymer into their constituent chains under mild conditions.

In Chapter 6, the summary and the conclusion were described.

These results show the new insight in the central dogma of polymer structure, leading to the progress of polymer science both in fundamental and applied fields.

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).