

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)	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	高橋 明	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	大塚 英幸		教授	早川 晃鏡	准教授
	審査員	高田 十志和		教授		
		石曾根 隆		教授		
		芹澤 武		教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、以下の5章より構成されている。

第1章「緒言」では、化学反応性の結合を有する架橋高分子を対象としたこれまでの高分子反応の研究として、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」架橋高分子のデザインについて概説している。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ている。

第2章「芳香族ジスルフィド結合を有するエポキシ樹脂の合成とその易分解性評価」では、エポキシ樹脂の易分解化を可能にするモノマーとしてビス(4-グリシジルオキシフェニル)ジスルフィド(BGPDS)を考案し、これ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ている。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ジスルフィド結合を持たない樹脂に匹敵する力学物性を示した一方で、塩基存在下で過剰の低分子ジスルフィドを含む溶液中で100℃に加熱すると数十分程度で完全に溶解することが明らかにされている。

第3章「熱的に均一開裂可能なヒンダードアミン含有ジスルフィド結合に基づく動的共有結合ユニットの開発」では、穏和な加熱により均一開裂可能なビス(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、各種誘導体の汎用的な合成法と、それらの動的共有結合特性を含む基礎的な知見について記している。3段階で合成したジオール体を起点として、種々の低分子および高分子誘導体を合成している。得られた低分子BiTEMPS誘導体は温度変化に応じた可逆的な均一開裂、およびそれに基づく結合交換特性を示し、生じるラジカル種は空气中100℃でも高い安定性をもつことが明らかとされている。さらに、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の分子鎖交換特性について評価しており、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すること、および架橋ポリウレタンは溶媒中での膨潤特性および無溶媒系での損傷修復特性に関して特異的な温度依存性を示すことが明らかにされている。

第4章「ヒンダードアミン骨格に基づく熱応答性ジスルフィド結合を利用した展性架橋ポリメタクリレートの開発」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、ラジカル重合によるBiTEMPS含有架橋高分子の合成とその分子鎖交換特性について記している。二官能性BiTEMPS架橋剤を合成し、メタクリル酸ヘキシルとのフリーラジカル重合を室温で行い、定量的な収率で溶媒に不溶の架橋高分子が得られている。これを過剰量の低分子BiTEMPS化合物と溶媒中100℃で混合すると完全に溶解し、かつ生成物の構造解析結果から目的の架橋高分子が得られたことを明らかにしている。得られた架橋高分子は切断後でも熱圧縮により外観・力学物性ととも修復可能であり、さらにBiTEMPS含有率を増加することでより迅速な外観の修復と、物性の定量的な修復が見られている。また、この架橋高分子のサンプルは粉碎後の再成形も可能であることが示されており、BiTEMPS架橋剤を用いたラジカル重合により合成された架橋ポリ(メタクリル酸ヘキシル)の自在な修復・再加工性を明らかにしている。

第5章「総括」では、本論文の内容についてまとめ、今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文は交換可能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のさらなる汎用展開を可能にする知見を提供するものであり、工学上、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。