

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	極性官能基を有するジブロック共重合体を用いたナノ鋳型材料に関する研究
Title(English)	Study on Nanotemplating Materials using Diblock Copolymers with Polar Functional Groups
著者(和文)	吾妻恒栄
Author(English)	Koei Azuma
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11139号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早川 晃鏡,手塚 育志,芹澤 武,石曾根 隆,道信 剛志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11139号, Conferred date:2019/3/26, 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

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	吾妻 恒栄		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 早川 晃鏡
			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”Study on Nanotemplating Materials using Diblock Copolymers with Polar Functional Groups”「極性官能基を有するジブロック共重合体を用いたナノテンプレート材料に関する研究」と題し、英文で書かれており、以下の 5 章から構成されている。

第 1 章”General Introduction”「緒論」では、本研究の背景を概観し、研究の意義と目的について述べている。

第 2 章”Synthesis of poly(3-hydroxystyrene)-based organic-inorganic block copolymer”「ポリ (3-ヒドロキシスチレン) を含有する有機-無機ブロック共重合体の合成」では、優れた相分離性を示し、自己組織化により恒等周期長 10-nm 以内の周期構造の形成が可能なジブロック共重合体の開発を目的として、溶解度パラメーターに基づく分子設計とその合成法の検討を行っている。ジブロック共重合体を構成する高分子には、極性官能基を有し、高い溶解度パラメーターを示すポリ (3-ヒドロキシスチレン) (P3HS) と低い溶解度パラメーターを示すポリジメチルシロキサン (PDMS) を選択し、リビングアニオン重合による合成を行っている。微量の酸で脱保護が可能なテトラヒドロピラニル (THP) 基を保護基として導入した 3-ヒドロキシスチレンモノマーとヘキサメチルシクロトリシロキサンの重合後、選択的に THP 基を除くことで、目的のブロック共重合体を得ることに成功している。さらに、開始剤や添加するモノマーの量を調節することで、分子量分散度が小さく、また数平均分子量が 1,600 から 13,000 程度の比較的低分子量体のブロック共重合体で、精密な分子量制御が可能であることを明らかにしている。これにより、溶解度パラメーターと相分離性の観点から極性官能基を有するブロック共重合体の設計指針を示し具体的な合成法の確立を達成している。

第 3 章”Characterization of microphase separated structure and estimation of χ of P3HS-*b*-PDMS”「P3HS-*b*-PDMS のマイクロ相分離構造の解析と χ パラメーターの算出」では、第 2 章で得られたブロック共重合体が自己組織化により形成するマイクロ相分離構造の周期長や形態を調べるために、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による解析を行っている。さらに、このブロック共重合体の相分離性を評価するために乱雑位相近似法による χ パラメーターの算出を行っている。その結果、ブロック間の体積分率が同程度のブロック共重合体はラメラ構造を形成し、分子量が 2,900 のブロック共重合体は 7.4 nm の周期構造を形成することを明らかにしている。さらに、P3HS 成分の体積分率を変化させることで、シリンダー構造やパーフォレートラメラ構造などの形態制御が可能であることを明らかにしている。 χ パラメーターを算出した結果、P3HS-*b*-PDMS は 0.39 の値となり、ポリスチレンとポリジメチルシロキサンからなるブロック共重合体 PS-*b*-PDMS が示す 0.09 (150 °C) と比較して高極性官能基を有する P3HS がブロック共重合体の相分離性に大きく寄与していることを明らかにしている。

第 4 章”The utilization of amphiphilic block copolymers possessing polar functional groups as template for transferring nanostructure into π -conjugated materials”「極性官能基を有する両親媒性ブロック共重合体をナノテンプレート材料に用いた π 共役系高分子材料」では、ナノ構造の創出や形態制御が容易でなかった π 共役系高分子であるポリチオフェン材料に対し、ブロック共重合体の自己組織化に基づく、ブロック共重合体鋳型法を用いた構造制御の検討を行っている。ポリチオフェンをブロック共重合体の片方の成分に相溶させるために、ブロック共重合体中に含まれる極性官能基の種類とポリチオフェンの側鎖基の種類を最適化し、官能基間に働く選択的な分子間相互作用により誘発される自己組織化を用いることで、マイクロ相分離構造が形成される官能基の種類について明らかにしている。この結果を基に、プロトン性極性官能基を有するポリメタクリル酸を含むブロック共重合体と側鎖にトリエチレングリコール基を有するポリチオフェンを使用する周期的なシリンダー構造が形成できることを明らかにしている。一方、非プロトン性の極性官能基であるピリジニル基を有するブロック共重合体を鋳型として用いた場合には、マクロな相分離構造が形成される結果となり、官能基の種類の適切な選択が明確なマイクロ相分離構造の形成に重要であることを示している。さらに、ブロック共重合体の疎水性ブロックとして導入したポリイソブレンをオゾン分解することにより、マイクロ相分離由来の多孔構造の創出が可能であることを明らかにしている。

第 5 章”General Conclusion”「総括」では、各章で得られた結果と考察について統括するとともに、今後の展望を述べている。これを要するに、本論文は極性官能基を有するブロック共重合体のナノテンプレート材料に関する研究として、工学上ならびに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。

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

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	吾妻 恒栄		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	早川 晃鏡
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, my research focuses on the block copolymers possessing polar functional groups as the nanotemplate materials. In chapter 1, “General introduction” outlines this research background and describes the significance and purpose of this thesis.

In chapter 2, “Synthesis of poly(3-hydroxystyrene) based organic-inorganic block copolymer”, a high- χ block copolymer, poly(3-hydroxystyrene)-*block*-polydimethylsiloxane (P3HS-*b*-PDMS) is designed based on the relation between the solubility parameter and χ parameter. The introduction of polar functional group on phenyl groups contributes to increasing the solubility parameters between blocks. The block copolymer is synthesized via sequential anionic polymerization of 2-tetrahydropyranyl-protected 3-hydroxystyrene and as the first monomer to avoid the degradation of PDMS chain during the deprotection of THP with a catalytic amount of acid.

In chapter 3, “Characterization of microphase-separated structure and estimation of χ parameter of P3HS-*b*-PDMS”, bulk characteristics of the block copolymers are investigated. Small angle X-ray scattering measurement revealed that when the molecular weight of the block copolymer with symmetric composition is 2,900 and lamellar structure of 7.4 nm-periodicity is formed. Estimation of χ parameter is estimated with a random phase approximation method indicating the χ parameter is 0.39 which is quite high value comparing with that of 0.09 for polystyrene-*block*-polydimethylsiloxane. These results indicate that the simple introduction of hydroxyl group contributes to enhancing the strength of segregation of this block copolymer.

In chapter 4, “The utilization of amphiphilic block copolymers possessing polar functional groups as a template for transferring nanostructure into π -conjugated materials”, BCPs possessing a carboxyl group are used as a template to create well-ordered nanostructure in a π -conjugated polythiophene film. The key to inducing the well-ordered nanostructure is to select appropriate functional groups on the polythiophene that can effectively interact with the BCP template for cooperative assembly. Well-ordered nanostructures are successfully induced into polythiophene composite films through cooperative self-assembly of the poly(1,4-isoprene)-*block*-poly(methacrylic acid) template and a polythiophene derivative functionalized with a hydrophilic and aprotic triethylene glycol (TEG) chain. The fabrication of porous films is demonstrated using the selective decomposition of the PI domain after the matrix is stabilized using a crosslinking resol without damaging matrix structures.

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).