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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

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	佐藤 弘樹

		氏　名	職　名		氏　名	職　名
論文審査 審 査 員	主査	高田 十志和	教授	審査員	小坂田 耕太郎	教授
	審査員	大塚 英幸	教授			
		手塚 育志	教授			
		早川 晃鏡	教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「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」と題し、全 6 章から構成されている。

第 1 章「序論」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影響について概説し、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、本研究の目的と概要を述べている。

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ている。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 *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ている。

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ミクロ相分離構造の変化について述べている。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ている。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 へとトポロジー変換されることを NMR および GPC により明らかにしている。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述べている。

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 ABBA 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 ABBA トポロジー変換について述べている。新たに設計した 4 官能性の擬[3]ロタキサンを開始剤として、またポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)を軸高分子として用いることで、輪成分上に RAFT 剤部位を有する非晶性高分子[3]ロタキサンを得ている。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得られ、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 ABBA 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ている。

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ている。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が見出され、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を提唱している。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成分へと分解する、新たな分解性ブロック共重合体を開発した結果についても言及している。

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られている。

これを要するに本論文は、合成後の変換が困難である高分子のトポロジーを変換を可能にする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、トポロジー変換によりミクロ相分離構造の変化およびこれに伴う巨視的物性の変化を達成したもので、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価値があるものと認められる。