

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	力学応答性分子骨格の反応性向上に資する高分子設計に関する研究
Title(English)	Macromolecular design strategies toward enhancing the reactivity of mechanically responsive molecules
著者(和文)	渡部拓馬
Author(English)	Takuma Watabe
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12424号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,石曾根 隆,佐藤 浩太郎,宍戸 厚,戸木田 雅利
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12424号, Conferred date:2023/3/26, 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

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	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	渡部 拓馬		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	大塚 英幸
			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、力学応答性分子骨格であるメカノフォアの反応性の向上に有効なバルク高分子の設計に関する研究をまとめたものである。

第一章では、ポリマーメカノケミストリーの歴史的変遷について述べた後、近年急速な発展を遂げている力学応答性機能高分子の例を取り上げた。続いて、メカノフォアの反応性を決定づける高分子のデザインとバルク高分子におけるメカノフォアの応答性向上の重要性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た。

第二章では、高分子粉末の粉碎による力学的刺激に対して効率的なメカノケミカル反応を実現する高分子設計の提案を目指し、高分子構造と力学応答性の相関を精査した。単一の高分子構造からなり、系統的調査が可能なデンドリマーのコアにジアリールビベンゾフラノン (DABBF) メカノフォアを導入したメカノクロミックデンドリマーを開発し、その力学応答性を解離種である安定ラジカル由来の青色メカノクロミズム及び固体電子スピン共鳴 (ESR) 測定により評価した。ベンジルエーテル、エチルエステル、アミドの 3 種の表面官能基を有するデンドリマーの力学応答性をボールミルによる粉碎試験から評価した結果、いずれのシリーズでも世代数の増加に伴って DABBF の解離率が大幅に上昇することを見出した。また、デンドリマー表面の極性基はコア分子の力学応答性向上に顕著な効果を示した。更に、平衡系である DABBF から生成したラジカル種の再結合挙動を評価した結果、いずれのデンドリマーも再結合反応の進行は極めて遅く、ガラス状態に起因した分子運動の凍結によってラジカル状態が維持されることを確認した。以上より、巨大分子及び強固な分子間相互作用を誘起する分子ほど、粉碎による力学的エネルギーの緩和が抑制され、効率的なメカノケミカル反応を実現できることを明らかにした。

第三章では、熱硬化性エラストマーにおけるメカノフォアの応答性向上を志向した研究に取り組んだ。予め伸張されたネットワーク構造が形成されるマルチネットワーク (MN) ポリマーにメカノフォアを導入し、その一軸伸長時の力学応答性や力学物性を調査した。ここでは、DABBF よりも熱的安定性の高いメカノフォアであるジフルオロオレニルスクシニトリル (DFSN) 骨格を採用した。DFSN 骨格を架橋点に有する架橋高分子をベースとして、モノマー膨潤と光ラジカル重合のサイクルを行うことで段階的に第一網目を引き伸ばした。この MN 化の操作によって第一網目の初期伸張度が上昇し、高感度かつ顕著なメカノクロミズムを示すエラストマーを実現した。また、DFSN はメカノクロミック特性に加え、一般的な共有結合よりも脆い結合である犠牲結合としての機能を示した。DFSN の有無のみが異なる MN エラストマーの力学物性を比較したところ、DFSN の力学応答性が発現するひずみ硬化領域において DFSN 含有エラストマーが優れた応力緩和特性を示し、結果的に強化化することを明らかにした。規定された架橋構造を有し、犠牲結合性の発現をメカノクロミズムや ESR 法によって観測できる本設計により、犠牲結合に基づく高分子材料の強化化原理の解明に成功した。

第四章では、第三章で調査した MN ポリマーが従来の非電解性架橋高分子では到達不可能な、高度に網目が伸張した膨潤状態を実現できることに着目し、溶媒膨潤によって誘起される DFSN の力学応答、膨潤誘起型メカノクロミズムを見出した。膨潤による DFSN 活性化の反応効率第一網目の膨潤度と正の相関関係があることを明らかにした後、膨潤誘起型メカノクロミズムと伸長誘起型メカノクロミズムを発現する閾値には強い関連性があることを見出し、これらの実質的な反応メカニズムが一致すると結論づけた。すなわち、本現象が膨潤によって DFSN を含む第一網目が引き伸ばされた際に生じる張力によって駆動されるメカノケミカル反応であることを明らかにした。また、MN ゲルに生成した DFSN 由来のラジカル種は高い分子運動性を有するにも関わらず、架橋点の増加や伸長した分子鎖による分子拡散の抑制効果によって熱力学的に安定な二量体の再生が抑止されることを見出した。更に、膨潤誘起型メカノケミカル反応を利用して架橋高分子の後天的修飾や力学物性制御を実証し、本現象の応用可能性を提示した。加えて、MN ポリマーやゲルの伸長鎖に存在する DFSN は熱的解離反応が促進されることを見出し、開裂に伴うポリマー鎖の大きな構造緩和や DFSN に加わる張力、およびラジカル間の再結合頻度の低下といった複合的要因に由来する現象であると結論づけた。

第五章では、本論文の内容について総括した。

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).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：	応用化学	系
Department of, Graduate major in	応用化学	コース
学生氏名：	渡部 拓馬	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	大塚 英幸	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：		
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This dissertation has presented experimental research on the design of bulk polymers that improve the activation efficiency of force-sensitive moieties, i.e., mechanophores.

In Chapter 1, the general background and objective of this dissertation were described.

In Chapter 2, the mechanochemical reactivity of a series of dendrimers with a diarylbibenzofuranone (DABBF) mechanophore at the core was systematically investigated to reveal the correlation between polymer structure and mechanophore activity in the solid state. A quantitative electron paramagnetic resonance (EPR) analysis of the blue metastable radicals formed by mechanical activation of DABBF demonstrated that higher-generation mechanochromic dendrimers with polar groups on their surfaces exhibited a higher activation ratio after mechanical grinding.

In Chapter 3, the difluorenylsuccinonitrile (DFSN) mechanophore was incorporated into the first network of multinet network polymers to achieve sensitive mechanochromic elastomers. The prestretching of the first network during the multiple swelling-polymerization led to efficient mechanophore activation at a lower threshold strain. DFSN also played a role as a mechanically weak sacrificial bond to toughen the elastomers in addition to the mechanochromic nature. The toughening mechanism was clearly revealed owing to the polymer design, which had a fixed network structure and the emergence of sacrificial properties can be observed by both mechanochromism and EPR measurements.

In Chapter 4, a methodology for swelling-induced mechanochromism in polymer networks based on sequentially swellable multinet network polymers was established. The isotropic expansion of the first network with a DFSN cross-linker caused the strands to eventually reach fully extended conformations. The mechanism of the phenomenon was unraveled by the strong correlation between the threshold deformation for swelling-induced activation and that for tensile activation. Moreover, the distinct thermal response of DFSN and unprecedented persistence of the resulting radicals were observed in multinet network polymer gels, which can be attributed to the entropic instability and limited chain diffusion of the first network.

Chapter 5 summarized the content of this dissertation.

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 1 copy 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).