

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	化学結合点にフッ素化アルカンを含むブロック共重合体の合成と相分離挙動の解析
Title(English)	
著者(和文)	安形佳宏
Author(English)	Yoshihiro Agata
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12402号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早川 晃鏡,扇澤 敏明,戸木田 雅利,道信 剛志,難波江 裕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12402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	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	安形佳宏		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「化学結合点にフッ素化アルカンを含むブロック共重合体の合成と相分離挙動の解析」と題し、以下の五章から構成されている。

第一章「序論」では、Flory-Huggins の相互作用パラメータである χ 値がポリマー溶液の熱力学的取り扱いに関するパラメータとして導入された後、Leibler によってブロック共重合体（BCP）のミクロ相分離へと展開されたことを説明し、化学結合点に一分子修飾が施された BCP における χ 値の取り扱いについて論じた上で、本研究の意義と目的について述べている。

第二章「側鎖修飾および主鎖修飾を施した PS-*b*-PMMA の合成」では、実効的な χ 値 (χ_{eff}) の推定に用いることができる BCP の合成を目的として、前駆体となるフッ素化アルカンで修飾された 1,1-ジフェニルエチレン誘導体 (DPEFs) と、リビングアニオン重合や可逆的付加開裂連鎖移動重合を用いてポリスチレン-*block*-ポリメタクリル酸メチル (PS-*b*-PMMA) の合成を行っている。対照となる未修飾の PS-*b*-PMMA (PSM) や側鎖修飾を施した PS-*b*-PMMA (PSpFM) は、スチレン、DPE もしくは DPEFs、メタクリル酸メチルを用いたリビングアニオン重合により得ている。主鎖修飾を施した PS-*b*-PMMA (PSmcFM) は、フッ素化アルカン有するアルコールで鎖末端を修飾した PS とカルボン酸を鎖末端に有する PMMA を縮合することで得ている。また、PSpFM の重合に用いた DPEFs は液晶性を発現するが、PSpFM はフッ素化アルカンの凝集を由来とする周期構造を形成しないことを明らかにしている。

第三章「フッ素化アルカンで側鎖修飾を施した PS-*b*-PMMA の実効 χ 値推定」では、 χ_{eff} の重合度依存性や側鎖修飾が χ_{eff} に与える影響を調査することを目的として、PSM の χ_{eff} と PSpFM の χ_{eff} を RPA 法によって推定し、 χ_{eff} を構成するパラメータであるエントロピー成分 α やエンタルピー成分 β の重合度依存性について論じている。PSM や PSpFM の α や β の値は重合度が増加すると一定となり、 α は β に対して直線関係にあることを示している。ホモポリマーの希薄溶液の研究を参考に、 α が β に対して直線関係にある時、BCP は Θ 状態にあるが理想鎖として扱えないことを提言している。さらに、直線の傾きが $1/T_c$ であるとして $\alpha=\beta/T_c$ の時の重合度 N_c を算出し、PSM の N_c は 213、PSpFM の N_c は 200 となるとしている。 χ_{eff} は BCP の重合度が N_c より小さい時にエンタルピー成分に、BCP の重合度が N_c より大きい時にエントロピー成分に支配され、PSM や PSpFM の α や β の重合度依存性から、重合度が小さい場合にのみ側鎖修飾の影響が現れ、重合度の変化に伴う PSpFM の α や β の変化量は PSM の α や β の変化量よりも大きくなることを明らかにしている。

第四章「フッ素化アルカンで主鎖修飾を施した PS-*b*-PMMA の実効 χ 値推定と修飾によるミクロ相分離への影響」では、主鎖修飾が χ_{eff} に与える影響を調査することを目的として、PSmcFM の χ_{eff} を RPA 法によって推定し、 α や β の重合度依存性について論じている。PSM や PSpFM と同様に、PSmcFM の α や β の値は重合度が増加すると一定となり、 α は β に対して直線関係にあることを示し、PSmcFM の N_c は 202 であるとしている。さらに、PSmcFM の重合度の変化に伴う α や β の変化量は PSpFM や PSM のそれよりも大きいことから、フッ素化アルカンで一分子修飾を施した時は、側鎖修飾よりも主鎖修飾のほうが χ_{eff} に与える影響が大きいことを明らかにしている。また、PSmcFM や PSM のミクロ相分離構造を、平均の結晶子サイズを算出する式である Scherrer 式や透過型電子顕微鏡観察像を用いて比較することで、PSM のグレインサイズよりも PSpFM のグレインサイズが小さくなることを示している。古典的な結晶成長理論に基づいて考察を行い、フッ素化アルカンの凝集力が濃度ゆらぎの発生頻度を増加させるが、結晶成長速度は PSM と PSpFM でほぼ変わらないため、PSpFM と PSM でグレインサイズに差が生じたと論じている。

第五章「総括」では、各章で得られた結論を総括するとともに、本論文が化学結合点改変に関する基礎的な研究であることに触れ、さまざまなブロック共重合体や修飾官能基で知見を集めることで応用展開が期待できることを述べている。

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).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース
学生氏名： Student's Name	安形佳宏	

申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
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)

This dissertation entitled “Synthesis of Block Copolymers with Fluoroalkane-Modified Chemical Junction and Its Microphase-Separated Behavior” focuses on the Flory-Huggins interaction parameter (χ) of block copolymers (BCPs).

Chapter 1 “General Introduction” outlines the research background and describes the significance and the purpose of this thesis.

Chapter 2 “Synthesis of the Side Chain and Main Chain Modified PS-*b*-PMMA” discusses the synthesis of fluorinated 1,1-diphenylethylene derivatives (DPEFs) and polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate)s (PS-*b*-PMMA). Unmodified PS-*b*-PMMA (PSM) and side chain modified PS-*b*-PMMA (PSpFM) have been obtained by the living anionic polymerization of styrene, DPE or DPEFs, and methyl methacrylate. Main chain modified PS-*b*-PMMA (PSmcFM) have been obtained by the condensation of fluorinated PS and carboxy-modified PMMA.

Chapter 3 “Effective χ Estimation of the Side Chain Modified PS-*b*-PMMA” discusses the effect of N and the side chain modification on entropic (α) and enthalpic (β) contribution for effective χ parameter (χ_{eff}). The values of α and β in PSM and PSpFM become close to the reported values for PSM with increasing N , and furthermore, α is linearly related to β . By considering the theory for dilute homopolymer solutions, BCPs can be regarded to be under a theta condition but cannot be treated as a Gaussian chain. As a result of N dependency, it is found that χ_{eff} is affected by the side chain modification only in the range of lower N .

Chapter 4 “Effective χ Estimation of the Main Chain Modified PS-*b*-PMMA and Its Microphase-Separation Behavior” discusses the effect of the main chain modification on α and β for χ_{eff} . The changes in α and β are larger with PSmcFM, compared to those with PSpFM and PSM. Moreover, comparison of the microphase-separated structure of PSmcFM and PSM, it is found that the difference in grain size is presumably caused by the aggregation of fluoroalkane.

Chapter 5 “General Conclusion” summarizes the results in this dissertation and states that fundamental studies for chemical junction modification with variable BCPs and functional units lead studies for next-generation materials and applications.

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).