

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	動的な環状トポロジーが生み出す構造変換を利用した機能性高分子材料の設計
Title(English)	Design of Functional Polymer Materials Utilizing Structural Transformations Generated by Cyclic Topology with Dynamic Nature
著者(和文)	横地浩義
Author(English)	Hirogi Yokochi
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12740号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,佐藤 浩太郎,吉沢 道人,斎藤 礼子,中園 和子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12740号, Conferred date:2024/3/26, 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	横地 浩義		審査員主査： Chief Examiner 大塚 英幸

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、動的な結合と環状トポロジを組み合わせることで高分子のマクロからミクロスケールでの構造変換を制御し、機能性材料の創出へと展開した結果を纏めたものである。以下、各章の内容を述べる。

第一章「序論」では、動的な共有結合と高分子のトポロジについて概説した後、動的な共有結合を利用したマクロからミクロな構造変換に関して概観した。続いて、高分子構造変換技術の拡大およびそれに基づく機能性材料創出のために必要な課題が提示した後、本論文の目的や概要が記した。

第二章「動的な大環状分子を利用した高分子の末端構造制御」では、末端構造が制御された動的な共有結合を有する高分子の合成を目指し、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) 骨格を有する大環状分子を利用した高分子の末端構造制御を検討した。BiTEMPS は 100 °C 程度の加熱で結合の組み換えが起こる動的共有結合であり、BiTEMPS 骨格を一つのみ有する大環状分子と BiTEMPS 含有線状分子を混合し濃厚条件下で加熱することで末端を制御した高分子量体へと変換できることを見出した。得られた高分子は、ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) や核磁気共鳴 (NMR) 測定などを用いて解析し、高分子の末端に官能基が導入されていることを確認した。以上より、動的な大環状分子を利用した構造変換により高分子末端を簡便に制御できる手法を開発に成功したと結論づけた。

第三章「直鎖状高分子の効率的な環化手法の開発とその応用」では、末端構造が制御された高分子の物性チューニングの実現を目指し、BiTEMPS 骨格を利用した直鎖状高分子の効率的な環化手法を開発した。これまでの動的な結合を利用した高分子の末端制御手法では、合成された高分子のすべての繰り返し単位に動的共有結合が存在し、高分子の物性が制限されていた。そこで、動的な大環状分子に代わる前駆体として、動的な環状高分子の合成を行った。トルエンに可溶な高分子については、反応性粒子を利用した精製法により、線状成分を除去することで環状高分子の合成を達成した。また、トルエンに不溶な高分子については、構造変換の際に末端構造の溶解性の違いを利用することで環状高分子の合成を達成した。さらに、得られた環状高分子の構造変換に基づく高分子の一次構造制御を達成した。以上から、二種類の合成法により、溶媒に可溶か不溶かを問わず直鎖状高分子から環状高分子を合成することに成功し、動的な環状高分子を用いることで、さまざまな高分子を連結し、末端が繰り返し単位といった高分子の一次構造を制御できることを明らかにした。

第四章「動的な 8 の字型高分子の合成および架橋高分子への構造変換」では、環状トポロジを利用した新しい構造変換による高分子の機能化を目指し、動的な 8 の字型高分子の合成法の開発を行った。BiTEMPS 骨格を 4 分岐高分子の末端に導入し、希釈条件下で加熱することで 8 の字型へと構造変換した後、第三章で開発した反応性粒子を用いて精製し、8 の字型高分子を単離した。その後、得られた動的な 8 の字型高分子をバルク条件下で加熱することで、架橋高分子への変換を実現した。また、本手法により得られた架橋高分子が、動的な特性に由来する自己修復性や後天的な物性チューニング能を併せ持つことを見出した。以上より、環状トポロジが 2 つ連結した動的な 8 の字型高分子の合成および架橋高分子への構造変換を達成した。

第五章「力による構造変換が引き起こすロタキサン架橋高分子の強靱化」では、可動領域の狭いロタキサン構造を架橋点に有する架橋高分子 (RCP) の強靱化メカニズム解明を目指し、力学的刺激に応答するロタキサン型メカノフォアを見出した。合成した種々の RCP の引張試験および計算化学的な解析によって、ロタキサンの末端構造を適切に設計することでロタキサン構造が空間的な犠牲結合として働き、材料を強靱化することを明らかにした。また、力により解離して桃色ラジカルを生じるジフルオロオレニルスクシノニトリル (DFSN) 骨格を分子プローブとして用いて、力によるロタキサン構造の解離を可視化することに成功した。以上より、ロタキサン構造が力学的刺激に応答して構造変換することで RCP が強靱化されることを見出し、これまで未解明であった可動領域の狭い RCP の強靱化原理を明らかにした。

第六章「総論」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： 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	横地 浩義		審査員主査： Chief Examiner	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis describes the research that provides a methodology for the creation of functional materials that take advantage of the structural transformations produced by cyclic topology with dynamic nature.

In Chapter 1, preceding studies on macro to micro structural transformation using dynamic covalent bonds are reviewed, which presents issues necessary for the expansion of polymer structural transformation technology and the creation of functional materials based on this technology.

In Chapter 2, the control of polymer end structures using macrocycles with a bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)disulfide (BiTEMPS) moieties is demonstrated. The BiTEMPS moieties are stable at room temperature, but exchange disulfide bonds above 80 ° C. Specifically, end-functionalized polymers were synthesized by simply heating a mixture of a macrocyclic compound with one BiTEMPS moiety and bifunctional acyclic BiTEMPS compounds as sources of repeat units and terminal groups, respectively.

In Chapter 3, synthesis of cyclic polymers with dynamic nature and the control of the primary structure of polymers using obtained cyclic polymers are demonstrated. Two synthetic methods were successfully used to synthesize cyclic polymers from linear polymers, whether soluble or insoluble in solvents.

In Chapter 4, development of a synthetic method for figure-eight-shaped polymers and their structural transformation into cross-linked polymers are demonstrated. The crosslinked polymers obtained by this method were shown to possess both self-healing properties derived from their dynamic properties and acquired property tuning ability.

In Chapter 5, dissociation of the rotaxane structure by mechanical stimuli was shown to be the toughening mechanism of crosslinked polymers (RCPs) having a rotaxane structure with a narrow movable region at the crosslinking point. Mechanochemical dethreading of a rotaxane without failure of any covalent bonds provide a mechanism to control material fracture behavior independently of the mechanochemical response of the covalent networks.

Chapter 6 summarizes the contents of this thesis.

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).