

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	水素結合性の機能団を側鎖にもつポリアクリラートの合成と機能創製
Title(English)	
著者(和文)	廣瀬雄基
Author(English)	Yuki Hirose
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12764号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富田 育義,石曾根 隆,大塚 英幸,稲木 信介,中園 和子,遠藤 剛
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12764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)	要約
Type(English)	Outline

題目

「水素結合性の機能団を側鎖にもつポリアクリラートの合成と機能創製」

本論文は、水素結合性の機能団を側鎖にもつポリアクリラートの機能創製を目的とし、(1) 各種水素結合性の機能団を側鎖にもつポリアクリレートおよび (2) 異なる置換基の結合した芳香族ウレア部位を側鎖にもつポリアクリラートを合成し、側鎖の水素結合性が、高分子の物性や機能に及ぼす影響を系統的に評価した結果について述べたものであり、和文 6 章で構成されている。

第 1 章「序論」では、本研究の背景として主鎖および側鎖に水素結合性機能団をもつ高分子の水素結合に起因する特異的な物性や機能について概説し、側鎖に各種機能団をもつポリアクリラートの物性や機能に関する系統的な評価を行う意義について述べた。

第 2 章「側鎖に水素結合性の機能団をもつポリアクリラートの合成および側鎖構造と物性の相関性評価」では、側鎖に異なる水素結合性（ウレア基、ウレタン基、*N*-メチルウレア基）または非水素結合性（カーボナート基）の官能基をもつポリアクリラートを合成し、側鎖構造がこれらの基礎物性に及ぼす影響について、系統的に評価した。その結果、有機溶媒への溶解性およびガラス転移温度 (T_g) に側鎖の構造が大きく影響することが明らかになった。ウレア型ポリアクリレート (**AP_{urea}**) を除く他のポリアクリレートは、幅広い極性の溶媒に対して溶解性が認められたが、**AP_{urea}** はジメチルスルホキシド (DMSO) などの高極性溶媒にのみ溶解した。**AP_{urea}** の IR スペクトルにて、固体状態のみならず、高極性な DMSO 溶液中においても、ウレア基が水素結合を形成していることが分かった。ウレタン型ポリアクリレート (**AP_{urethane1}**) の IR スペクトルでは、溶液中におけるウレタン基同士の水素結合は観測されなかった。さらに、モデル分子を用いた $^1\text{H-NMR}$ 滴定実験と密度汎関数理論 (DFT) 計算からも、2 個の N-H をもつウレア基の優れた水素結合性が支持された。ガラス転移温度は、側鎖の水素結合点の数に依存することが明らかとなり、**AP_{urea}** が最も高い T_g を示した。

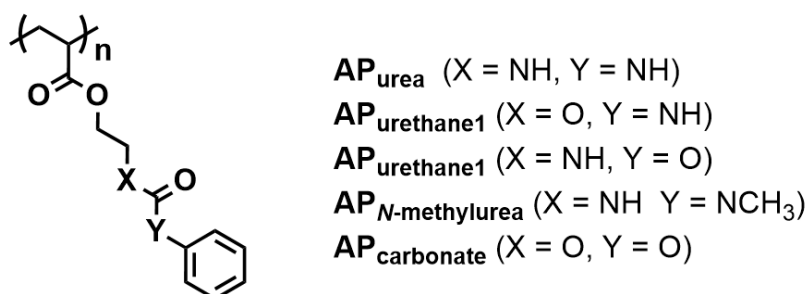


Figure 1. 各種機能団を側鎖にもつポリアクリレート

第3章「ウレア基またはウレタン基を側鎖にもつアクリル酸誘導体を用いたネットワークポリマーの合成および熱物性の評価」では、ウレア基またはウレタン基をもつ単官能および二官能アクリル酸誘導体から、側鎖および架橋部位の構造が統一されたネットワークポリマー（**NWP_{urea}**、**NWP_{urethane}**）を合成し、架橋構造の存在および架橋密度が熱物性に及ぼす影響を評価した。熱重量分析（TGA）より、架橋構造は初期の熱分解挙動にほとんど影響を及ぼさないことが分かった。示差走査熱量測定（DSC）より、ネットワークポリマーにおいても直鎖状ポリマーと同様、ウレア型はウレタン型より高い T_g を示し、架橋構造の導入により T_g が上昇することを見出した。さらに、架橋密度の増加に伴い T_g は直線的に上昇することが明らかになった。

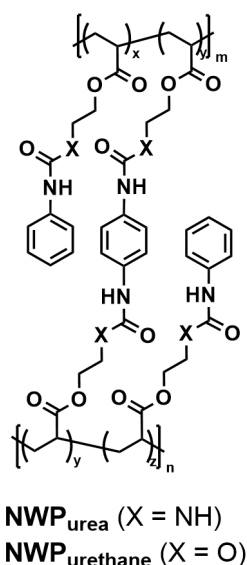


Figure2. ウレア基またはウレタン基をもつネットワークポリアクリラート

第4章「各種置換基を有する芳香族ウレア部位を側鎖にもつポリアクリラートの合成および置換基と熱物性の相関評価」では、パラ位が電子吸引性基であるトリフルオロメチル基、クロロ基、または電子供与性基であるメチル基、メトキシ基で置換された芳香族ウレア部位を側鎖にもつポリアクリラート（**AP_{urea}-CF₃**, **Cl**, **Me**, **OMe**）を合成し、置換基の存在が熱物性に及ぼす影響を系統的に評価した。各種置換芳香族ウレア型ポリアクリラートの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより、芳香環に隣接するウレア基の N-H に帰属されるシグナルは、無置換の場合と比較して、電子吸引性置換基の付与により低磁場側へ、電子供与性により高磁場側へとシフトすることを示すとともに、これと相関して各種置換芳香族ウレア型ポリアクリラートの T_g は、電子吸引性基の付与により上昇し、電子供与性基により低下することが明らかになった。可逆的付加-開裂連鎖移動（RAFT）重合で合成した芳香族ウレア型ポリアクリラート（**APR_{urea}-X**）の T_g においても、同様の置換基効果（ T_g : **APR_{urea}-CF₃** > **APR_{urea}** > **APR_{urea}-OMe**）が観測され、フリーラジカル重合由来より僅かに高い T_g を示したが、分子量分布の比較的大きなフリーラジカル重合由来でも十分高い T_g を示す芳香族ウレア型ポリアクリラートを得ることが分かった。

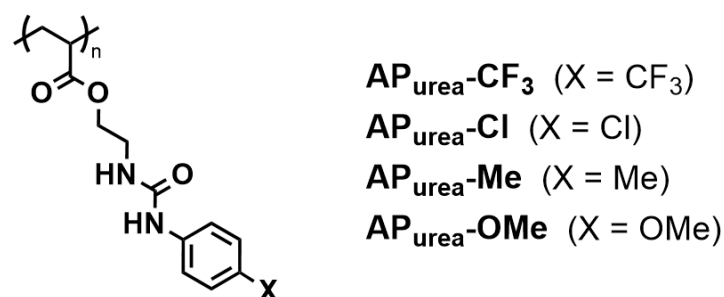


Figure3. 各種置換芳香族ウレア型ポリアクリラート

第5章「各種置換基を有する芳香族ウレア型アクリラートを用いた機能性高分子材料への展開」では、各種置換基の結合した芳香族ウレア部位を側鎖にもつポリアクリラートについて、機能材料への応用の可能性を検討するため、トリフルオロメチル基およびメトキシ基で置換された芳香族ウレア型アクリラートを用いて、共重合体 ($\text{ACP}_{\text{urea}}\text{-(CF}_3\text{,OMe)}$)、ポリマーブレンド ($\text{BAPR}_{\text{urea}}\text{-(CF}_3\text{,OMe)}$)、ネットワークポリマー ($\text{NWP}_{\text{urea}}\text{-CF}_3\text{,OMe}$) を調製し、 T_g を評価した。共重合体およびポリマーブレンドでは、 CF_3 基含有アクリラートの組成比増加に伴う T_g の上昇が見出された。ネットワークポリマーにおいては、芳香環に置換基が存在する場合も、直鎖状ポリマーと比較して高い T_g を示し、直鎖状ポリマーと同様の置換基効果 ($\text{NWP}_{\text{urea}}\text{-CF}_3 > \text{NWP}_{\text{urea}}\text{-OMe}$) を示すことが分かった。

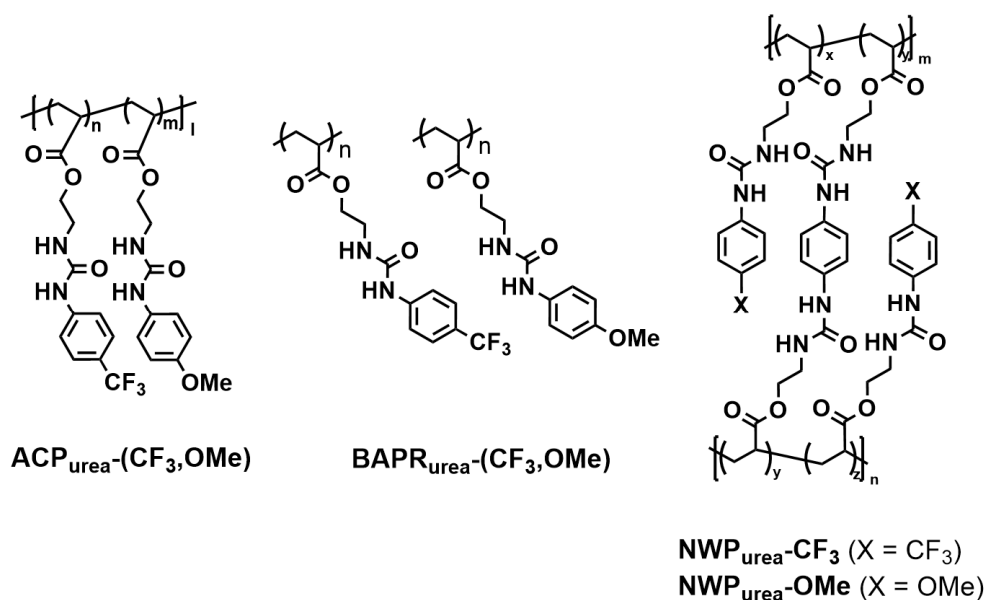


Figure4. 共重合体、ポリマーブレンド、ネットワークポリマー

第6章では、本論文を統括し、今後の展望について述べた。