

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Studies on the Enhancement of Polymer Structures and Properties by Terminal Functionalization Using Triptycene Units
著者(和文)	CHENYugen
Author(English)	Yugen Chen
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12623号, 授与年月日:2023年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:福島 孝典,富田 育義,佐藤 浩太郎,稲木 信介,澤田 知久,庄子 良晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12623号, Conferred date:2023/12/31, 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

(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	YUGEN CHEN	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	福島 孝典	教授	澤田 知久	准教授
	審査員	富田 育義	教授	庄子 良晃	准教授
		佐藤 浩太郎	教授		
	稲木 信介	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本博士論文は「Studies on the Enhancement of Polymer Structures and Properties by Terminal Functionalization Using Triptycene Units」と題し、英語で書かれ、全七章から構成されている。高分子材料の物性は、構成分子の集合構造に大きく依存するため、古くから高分子の集合状態を制御するための分子設計が広く研究されてきた。本研究では、強力な二次元集合化能力を示す 1,8,(13)-位置換トリプチセンを、高分子の末端や側鎖に導入することで、高分子の長距離秩序構造形成を通じた物性向上を目的に、トリプチセン含有高分子の合成、集合挙動と構造、および、それらの凝縮相における物性を検討した結果がまとめられている。

第一章「General Introduction」では、過去に報告された高分子の集合構造の制御法を説明するとともに、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の形成や、末端に集合化ユニットを修飾した高分子の構造化現象について概説し、本研究の目的と意義について述べている。

第二章「Studies on Enantiopure Tripodal Triptycene-Terminated PDMS」では、1,8-位置換トリプチセンを両末端に導入したポリジメチルシロキサン (PDMS) が、トリプチセン部位の二次元集合化によって周期的な層状構造を形成するという先行研究の知見に基づき、トリプチセンの分子構造が集合化挙動に与える影響について検討した結果を述べている。具体的には、1,8-位置換トリプチセンがキラル分子であることに着目し、その鏡像異性体を分離して、PDMS 末端に修飾した誘導体を合成している。しかし、示差走査熱量測定 (DSC)、粉末 X 線回折測定 (XRD)、およびレオロジー測定から、末端トリプチセンのキライティは、PDMS の集合構造、集合体の熱安定性、およびレオロジー特性には影響を及ぼさないことを示している。

第三章「Studies on 1,8,13-Substituted Tripodal Triptycene-Terminated PDMS」では、1,8-位置換トリプチセンの 13 位にメトキシ基を導入した誘導体を PDMS 末端に導入し、得られた PDMS の集合化挙動を検討した結果について述べている。1,8-位置換トリプチセンを導入した PDMS は粘性固体であるのに対し、1,8,13-位置換トリプチセン末端とする PDMS は、化学架橋がないにもかかわらず、熱可塑性を示す固体となる特筆すべき性質を見いだしている。さらに、この PDMS から作製した自立フィルムが自己修復特性を示すことも見いだしている。DSC、XRD、レオロジー、原子間力顕微鏡 (AFM) 測定による構造物性評価、ならびに理論計算により、この特異な機械的特性が発現する要因について詳細に議論している。

第四章「Studies on Narrow-Dispersed Tripodal Triptycene-Terminated PDMS with or without Additive Triptycene」では、トリプチセンにより末端修飾した PDMS の集合化挙動における、分子量分布の依存性について述べている。一般に分子量分布が狭くなるほど高分子の秩序構造形成は有利になると考えられるが、この系では多分散性指標 PDI がほぼ 1 の PDMS は、同程度の数平均分子量かつ分子量分布の大きな PDMS (PDI~2) に比べて著しく自己集合化能が低下することを示した。興味深いことに、分子量分布の狭い末端修飾 PDMS にトリプチセンモノマーを添加すると、集合化能およびレオロジー特性が顕著に向上することを見いだしている。この結果に基づき、トリプチセンで末端修飾された PDMS の集合化における、トリプチセンの二次元集合構造化能と PDMS ドメインを介したレイヤー構造形成との関係について議論している。

第五章「Studies on Tripodal Triptycene-Terminated PEG」では、トリプチセンを用いた高分子の構造化の方法論を他の汎用高分子に拡張することを目的に、水溶性高分子であるポリエチレングリコール (PEG) の両末端に 1,8,(13)-位置換トリプチセンを導入した高分子の合成、集合化、およびゲル化挙動について述べている。トリプチセンを末端に修飾した PEG は、水で膨潤させることにより、トリプチセンユニットが二次元集合化したヒドロゲルを与えることを見いだしている。さらに末端修飾 PEG が、希薄水溶液中ならびにヒドロゲル状態で、下限臨界溶液温度 (LCST) 挙動を示すことも明らかにしている。

第六章「Studies on Tripodal Triptycene-Containing Di-Block Copolymers」では、ポリブチルアクリレート (PBA) セグメントと、1,8-位置換トリプチセンを側鎖に有するポリアクリレートセグメントからなるジブロック共重合体を合成し、集合化挙動および物性を検討した結果について述べている。ジブロック共重合体におけるトリプチセンセグメントの割合が大きくなるほど、熱的に安定な構造が形成され、レオロジー特性も向上することを明らかにしている。

第七章「Conclusions」では、本研究で得られた成果を総括している。これを要するに、本研究では、二次元集合化能を有するトリプチセンユニットで修飾した種々の新規高分子を合成し、得られた高分子の集合化挙動と性質を明らかにするとともに、高分子の構造、レオロジー、および機械的特性を飛躍的に向上させる高分子設計の戦略を提示した。本研究は、トリプチセンを含む高分子の基礎的な性質の解明を通じて、ナノパターンニング材料、刺激応答材料、物質輸送材料といった広範な応用展開の可能性を示すものであり、工学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な価値があると認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」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。