T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子反応を利用したブロック共重合体の合成と高次構造形成に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	永島功大
Author(English)	Kodai Nagashima
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第298号, 授与年月日:2025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,児島 千恵,相良 剛光,難波江 裕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第298号, Conferred date:2025/3/26, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 系 材料 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （工学） Doctor of
学生氏名： Student's Name	永島 功大	審査員主査： Chief Examiner	早川 晃鏡

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は，「高分子反応を利用したブロック共重合体の合成と高次構造形成に関する研究」と題し，以下の四章で構成されている．

第一章「序論」では，ブロック共重合体が示す自己組織化とその応用例を紹介した後，その一次構造制御手法として高分子反応に着目し，その利点と課題を論じた上で，本研究の意義と目的を述べている．

第二章「側鎖修飾による高次構造制御と構造固定化の両立」では，ブロック共重合体の側鎖分子の相互作用を，修飾率や修飾分子の種類を変えることで制御し，高次構造を調査している．さらに，側鎖修飾法によって得られた準安定構造や特異構造について，化学架橋を利用した構造固定化を検討している．この目的のため，化学選択的デュアル修飾が可能なジブロック共重合体として，ポリイソプレン（PI）とポリグリシジルメタクリレート(PGMA)からなる PI-*b*-PGMA をアニオン重合により合成し，求核剤を用いた開環付加反応によって PGMA セグメントに多様な分子の導入を行っている．側鎖修飾には，相互作用の強さを制御する目的で，*p*-トルエンチオール，*p*-トルイル酸，4-フェニル安息香酸，ビフェニルと長鎖アルキルを有する低分子を用いている．側鎖分子が高次構造に与える影響を，小角 X 線散乱（SAXS），広角 X 線回折（WAXD）測定，透過型電子顕微鏡（TEM）観察により評価している．その結果，同一ポリマーにさまざまな低分子を後修飾することで，ラメラ構造，ヘキサゴナルシリンダー構造，穴あきラメラ構造，それらの混在構造が形成されることが観察されている．さらに，ビフェニルを導入したサンプルにおいて特異な籠状構造や階層構造を有するラメラ構造の形成も観測されている．これは，側鎖分子の相互作用を利用することで，従来のガウス鎖に近似できるような柔軟鎖からなるジブロック共重合体には見られない特異な構造形成が可能であることを示している．また，穴あきラメラ構造および籠状構造を形成したサンプルに対し，光重合開始剤を用いて PI セグメントを架橋することを試みている．光照射後，フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）および溶解性試験により架橋反応の進行が観測されている．また，SAXS 測定および TEM 観察の結果より，架橋後のサンプルにおいても概ね高次構造が保持されていることが観測されている．以上より，デュアル修飾を利用することで，側鎖修飾による構造制御に成功し，続く架橋反応によってその高次構造を概ね保持したまま構造固定化が可能であることを明らかにしている．

第三章「Arm-first 法を用いた ABC 星形ブロック共重合体の合成」では，これまで報告例のない，複数の重合法により合成したポリマー鎖同士を結合させる，Arm-first 法を用いた ABC 星形ブロック共重合体の合成経路の確立を目的とし，反応に用いる末端を有する三種類の異なるホモポリマーの合成および，Arm-first 法の合成条件を検討している．Arm-first 法では，多成分連結反応とクリック反応を組み合わせたワンポット合成を試みている．ホモポリマーの合成はアニオン重合，原子移動ラジカル重合多成分連結反応および可逆的付加開裂連鎖移動重合を利用することで合成に成功している．多成分連結反応を利用した第一段階では，末端ハロゲンおよび末端アルキンを有するホモポリマーと二酸化炭素を触媒にタングステン酸銀および塩基に炭酸セシウムを用いることで，結合点に炭素―炭素三重結合を有するジブロック共重合体の合成に成功している．その後第二段階として，このジブロック共重合体にアミン末端を有するホモポリマーをアミノ―インクリック反応により結合を試みている．第一段階の反応条件を検討することで，定量的な反応進行が示唆され同一溶媒に対する再沈殿操作のみでジブロック共重合体の単離精製に成功している．続く第二段階の反応の進行は，アミン基を有する低分子としてシトシンを用いたモデル反応により検討し，核磁気共鳴（NMR）およびサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）を用いた分析に基づき，シトシンの導入に成功したことを明らかにしている．以上の条件検討を基にワンポット反応により，ポリスチレン（PS），PI，ポリトリフルオロエチルメタクリレート（PTFEMA）からなる(PI)(PS)(PTFEMA)星形ブロック共重合体の合成に成功している．以上の結果から，Arm-first 法による星形ブロック共重合体の合成が可能であることを明らかにしている．

第四章「総括」では，各章で得られた知見を総括するとともに，今後の展望について述べている．

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、東京科学大学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 Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）

Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 系 材料 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	永島 功大	審査員主査： Chief Examiner	早川 晃鏡

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This dissertation, titled "Synthesis and Higher-Order Structure Formation of Block Copolymers Utilizing Polymer Reactions," explores methods for controlling the primary and higher-order structures of block copolymers through polymer reactions.

Chapter 1 introduces block copolymer self-assembly and its applications, emphasizing the importance of structural control. It categorizes polymer reactions into two types: linking polymer chains to synthesize block copolymers and modifying side chains to introduce functional groups.

Chapter 2 investigates how side-chain modifications influence higher-order structures. A chemoselectively modifiable diblock copolymer, polyisoprene-b-polyglycidyl methacrylate (PI-b-PGMA), is synthesized via anionic polymerization. By introducing various functional molecules, morphologies such as lamellae, hexagonal cylinders, perforated lamellae, and cage-like structures emerge. Chemical crosslinking stabilizes metastable structures, confirmed through fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and solubility testing.

Chapter 3 establishes a novel synthetic route for ABC star-shaped block copolymers using the Arm-First method. This method links three different homopolymers through multicomponent coupling and amino-yne click reactions. Optimized reaction conditions enable the synthesis of a (PI)(PS)(PTFEMA) star-shaped block copolymer. nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and size-exclusion chromatography (SEC) analyses confirm successful polymer formation.

Chapter 4 summarizes the findings, highlighting the effectiveness of polymer reactions in tuning copolymer structures. The research expands synthetic strategies for block copolymers, offering insights for developing functional materials in engineering and industry.

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、東京科学大学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 Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).