

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	動的なジスルフィド結合に基づく架橋高分子の分子鎖交換反応に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	高橋 明
Author(English)	Akira Takahashi
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10622号, 授与年月日:2017年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,高田 十志和,石曾根 隆,芹澤 武,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10622号, Conferred date:2017/9/20, 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

動的なジスルフィド結合に基づく架橋高分子の 分子鎖交換反応に関する研究

大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 高橋 明

本論文は、交換可能なジスルフィド結合に基づく架橋高分子の分子鎖交換反応のさらなる拡張を指向して、高効率に分解可能なジスルフィド結合含有エポキシ樹脂の設計指針の確立、および穏和な加熱のみで交換可能な新規ジスルフィド結合ユニットの開発と、その架橋高分子への展開を行った結果をまとめたものである。以下、各章の内容について概説する。

第1章では、化学反応性の結合を有する架橋高分子を対象としたこれまでの高分子反応の研究として、架橋高分子の易分解化、および交換可能な結合に基づく「展性」架橋高分子のデザインについて概説した。続いて、ジスルフィド結合の刺激応答性に基づく架橋高分子の研究例について述べたのち、本研究の目的と本論文の概要を記した。

第2章では、ジスルフィド結合を有するエポキシ樹脂の易分解化手法としてビス(4-グリシジルオキシフェニル)ジスルフィド(BGPDS)を原料に用いることを考案し、BGPDSを用いたエポキシ樹脂の合成、物性評価、分解性評価、および異なる原料から合成した樹脂との比較を行った結果について記した。BGPDSを原料に用いたエポキシ樹脂では、理論上、ジスルフィド結合が切断された際の各フラグメント分子量が小さくなるため、高効率な分解が可能であると考えた。そこで、BGPDSとジアミンとのバルク重合により、ジスルフィド結合含有架橋エポキシ樹脂を合成した。得られた樹脂は概してジスルフィド結合を持たないエポキシ樹脂に匹敵する機械物性を示したが、塩基存在下で過剰の低分子ジスルフィドとともに溶媒中100℃に加熱したところ、いずれも数十分の時間スケールで迅速に溶解することが明らかとなった。一方、BGPDSを用いずに合成したジスルフィド結合含有エポキシ樹脂は24時間加熱後も完全には溶解せず、約20%の重量減少に留まった。このように、BGPDS原料に用いることが樹脂の易分解化に有効であることを示した。

第3章では、脂肪族および芳香族ジスルフィドよりも穏和な加熱により均一開裂可能であり、より広範な系への展開が可能なビス(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)に着目し、動的共有結合特性を含む種々の基礎的な知見と各種誘導体の汎用的な合成法について記した。まず、各種誘導体を合成する上で起点となるジオール体を設計し、市販のピペリジン化合物より3段階で合成を行った。続いて、汎用的な有機溶媒に対して易溶なBiTEMPS化合物を合成し、以降の評価に用いた。電子スピン共鳴スペクトル測定の結果、得られたBiTEMPS化合物の温度変化に応じた可逆的に均一開裂反応を観測し、また、空气中100℃で熱開裂反応を行った際に¹H NMRスペクトルが変化しなかったことから、生じるラジカル種は空气中でも高い安定性をもつことがわかった。また、それらの化合物が加

熱に伴い無色から黄色へと可逆的に色調変化することを見出した。次に、2種類の BiTEMPS 化合物を用いて結合交換特性を調査したところ、室温では交換反応が大幅に抑制される一方、100 °C以下の任意の加熱温度において平衡到達時間が十数分から数時間程度まで変化可能であること、および空気中の酸素による影響を受けないことが明らかとなった。続いて、BiTEMPS を繰り返し単位に有する直鎖状および架橋ポリウレタンをそれぞれ合成し、その高分子鎖組み換え特性を評価した。得られた直鎖状ポリウレタンは異なる濃度の溶液中で加熱を行うことで分子量が可逆的に変化した一方、室温ではその挙動は大きく抑制された。また、BiTEMPS 含有架橋ポリウレタンは溶媒中での膨潤挙動および無溶媒系での損傷修復挙動に関して特異的な温度依存性を示し、BiTEMPS の結合交換特性を反映した結果が得られた。

第4章では、BiTEMPS の結合交換特性をより広範なポリマーへと適用することを目指し、汎用的な重合法であるフリーラジカル重合による BiTEMPS 含有架橋高分子の合成、およびその高分子鎖組み換え特性の評価結果について記した。まず、低分子 BiTEMPS 化合物を低温ラジカル重合開始剤と溶媒中 30 °Cで 24 時間攪拌したところ、仕込み量の大部分を回収可能であり、今回の系において BiTEMPS と炭素ラジカルとの反応性は十分に低いことが示唆された。続いて、二官能性 BiTEMPS 架橋剤を合成し、メタクリル酸ヘキシルと溶媒中 30 °Cで攪拌したところ、定量的な収率で溶媒に不溶の架橋高分子が得られた。これを過剰量の低分子 BiTEMPS 化合物と溶媒中 100 °Cで混合したところ完全に溶解し、得られたポリマーの解析結果から目的物の解架橋体であることがわかった。よって、室温でのフリーラジカル重合により BiTEMPS 含有架橋高分子を合成可能であることが示された。次に、架橋高分子の切断後の修復試験を行ったところ、熱圧縮により切断跡が消失し、機械物性は 70–80%まで修復した。続いて、BiTEMPS 含有率を向上した架橋高分子を合成したところ、前述の修復試験においてより迅速な外観の修復と、機械物性の定量的な修復が見られた。また、このサンプルは粉碎後に固体状態での再成形も可能であった。以上、BiTEMPS 架橋剤を用いて合成したポリ（メタクリル酸ヘキシル）の自在な修復・加工特性について明らかにした。

第5章では、本論文の内容について総括した。