

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	蛍光性メカノクロモフォアを有する高分子の力学応答性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	加藤颯太
Author(English)	Sota Kato
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11963号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,安藤 慎治,桑田 繁樹,戸木田 雅利,小西 玄一,古屋 秀峰
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11963号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

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		加藤 颯太	
論文審査 審査員		氏名		職名		氏名	職名
	主査	大塚 英幸		教授	審査員	小西 玄一	准教授
	審査員	安藤 慎治		教授		古屋 秀峰	准教授
		桑田 繁樹		准教授			
戸木田 雅利			准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「蛍光性メカノクロモフォアを有する高分子の力学応答性に関する研究」と題し、全7章から構成されている。本研究では多角的な解析が可能な分子プローブとして、力学的刺激にตอบสนองして蛍光性ラジカル種を生成するテトラアリススクシノニトリル (TASN) 骨格に着目している。蛍光性ラジカル種の定量評価と直接的観察に基づき、「高分子ゲルの凍結」と「高分子の結晶化」の事象への力学応答性に関する研究がまとめられている。

第1章「序論」では、ポリマーメカノケミストリーの変遷、特に材料の破壊から機能性の発現について概観した後、本研究の意義と目的について述べている。

第2章「蛍光性メカノクロモフォアを有する架橋高分子ゲルの凍結誘起メカノフルオレッセンス」では、発色・蛍光性メカノクロモフォアである TASN を架橋点に導入した架橋高分子ゲル (TASN gel, 1,4-ジオキサン) を調製し、溶媒が凝固する際の力を利用した凍結誘起メカノフルオレッセンス (FIMF, 桃色着色と紫外光照射下で黄色蛍光) の観測に成功している。FIMF の発現は優れた可逆性を有する一方、溶媒の種類や極性依存性に左右されることを明らかにしている。

第3章「蛍光性メカノクロモフォアを有する架橋高分子ゲルの凍結誘起メカノフルオレッセンス」では、TASN 骨格の動的特性に由来するゲルの構造再編成特性と電子スピン共鳴 (ESR) 測定を駆使して、架橋構造と溶媒の極性が FIMF に及ぼす影響を明らかにしている。動的結合と静的結合の両方を架橋点に導入することで、構造再編成を抑制し化学ゲルの安定性を向上させている。また ESR 測定から、動的結合が減少し架橋構造が固定化されることで、FIMF における TASN の解離率が上昇し、架橋点への力の伝達強度が向上することを明らかにしている。

第4章「室温・空气中で駆動可能な動的共有結合を有する化学ゲルの構造再編成と凍結誘起メカノフルオレッセンス」では、FIMF で生成するラジカル種を反応に利用することで、材料の物性に与える影響を評価している。ビニルモノマーによる FIMF の発現条件を明らかにするとともに、ビニルモノマーの挿入判定にはビニル基を修飾した蛍光物質を用いることで、FIMF サイクル数の増加に伴い TASN ラジカルと反応し残存する蛍光量が増大することを明らかにしている。さらに MAA で FIMF サイクル処理を行った TASN gel のみ破断エネルギーが2倍程度に向上することを見出し、ESR 測定や力学物性の調査から、この特異な物性変化は、FIMF で生成したラジカルを反応点とするビニルモノマー挿入に起因することを明らかにしている。

第5章「蛍光性メカノクロモフォアを導入した結晶性高分子の結晶化誘起メカノフルオレッセンス」では、高分子の結晶化過程において誘起される微小応力を可視化するために TASN 骨格を結晶性高分子であるポリプロラクトン (PCL) の主鎖中央に導入し、直鎖状の L-PCL と星形の S-PCL を合成している。等温結晶化させた L-PCL の蛍光顕微鏡観察では結晶化誘起メカノフルオレッセンス (CIMF) による強い蛍光が球晶状に確認され、示差走査熱量 (DSC) 測定によって算出した結晶化速度と良い一致を示したことから、結晶化に伴う微小応力が CIMF の駆動力であることを証明している。ESR 測定から、分子量依存性はタイ分子として機能する TASN の割合に関与し、一次構造の違いは腕分子の数に依存することを明らかにしている。

第6章「結晶性高分子における一軸伸張時の大変形応力の可視化と定量」では、TASN を利用して一軸伸張時における歪みが結晶性高分子に与える影響を評価している。第5章と同様の L-PCL と S-PCL の伸張可能な高分子量体を合成し、伸張に伴う TASN の解離挙動をラジカル量の定量と蛍光顕微鏡による観察で評価を行っている。一軸伸張試験では、ネッキングの開始箇所において TASN の解離による黄色蛍光が等しい強度で観測されることを明らかにしている。さらに ESR 測定から、ラメラ晶へと接続する鎖数が多いと考えられる S-PCL が L-PCL に比べて TASN の解離割合が高く、伸張後の再結合挙動が著しく遅くなることを明らかにしている。蛍光顕微鏡観察結果はラメラ晶の配向を示しており、ラメラ晶の再配列による配向結晶化が起きていると結論づけている。

第7章「総論」では、本論文の内容について総括している。

これを要するに、本論文は蛍光性メカノクロモフォア導入により凍結や結晶化が誘起する応力の可視化に成功し、ラジカルの反応性や蛍光特性を利用した応用までその機能性を展開している。これらの知見はメカノクロミックポリマーの設計や材料への新たな機能性付与につながるものと期待されるため、工学上、工業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ものと認められる。