

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	化学結合点にフッ素化アルカンを含むブロック共重合体の合成と相分離挙動の解析
Title(English)	
著者(和文)	安形佳宏
Author(English)	Yoshihiro Agata
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12402号, 授与年月日:2023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,戸木田 雅利,道信 剛志,難波江 裕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12402号, Conferred date:2023/3/26, 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		安形 佳宏	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	早川 晃鏡		教授		難波江 裕太	准教授
	審査員	扇澤 敏明		教授	審査員		
		戸木田 雅利		教授			
		道信 剛志		准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「化学結合点にフッ素化アルカンを含むブロック共重合体の合成と相分離挙動の解析」と題し、日本語で書かれており、以下の 5 章から構成されている。

第 1 章「序論」では、本研究の背景を概観し、研究の意義と目的について述べている。

第 2 章「側鎖修飾および主鎖修飾を施した PS-*b*-PMMA の合成」では、Flory-Huggins の相互作用パラメータにおける実効的な χ 値 (χ_{eff}) の推定に用いることができるブロック共重合体 (BCP) の合成を目的として、前駆体となるフッ素化アルカンで修飾された 1,1-ジフェニルエチレン誘導体 (DPEFs) と、リビングアニオン重合あるいは可逆的付加開裂連鎖移動重合を用いてポリスチレン-*block*-ポリメタクリル酸メチル (PS-*b*-PMMA) の合成を行っている。対照となる未修飾の PS-*b*-PMMA (PSM) や側鎖修飾を施した PS-*b*-PMMA (PSpFM) は、スチレン、DPE もしくは DPEFs、メタクリル酸メチルを用いたリビングアニオン重合により得ている。主鎖修飾を施した PS-*b*-PMMA (PSmcFM) は、フッ素化アルカンを含むアルコールで鎖末端を修飾した PS とカルボン酸を鎖末端に有する PMMA を縮合することで得ている。また、PSpFM の重合に用いた DPEFs は液晶性を発現するが、PSpFM はフッ素化アルカンの凝集に由来する周期構造を形成しないことを明らかにしている。

第 3 章「フッ素化アルカンで側鎖修飾を施した PS-*b*-PMMA の実効 χ 値推定」では、 χ_{eff} の重合度依存性や側鎖修飾が χ_{eff} に与える影響を調査することを目的として、PSM の χ_{eff} と PSpFM の χ_{eff} について乱雑位相近似 (RPA) 法を用いて推定し、 χ_{eff} を構成するパラメータであるエントロピー成分 (α) やエンタルピー成分 (β) の重合度依存性について論じている。PSM や PSpFM の α や β の値は重合度が増加すると一定となり、ある温度 (T_c) の下、 $\alpha=\chi_{\text{eff}}\beta/T$ の関係式にあることを示している。ホモポリマーの希薄溶液の研究を参考に、 α が β に対して直線関係にある時、BCP は Θ 状態にあるが理想鎖として扱えないことを提言している。さらに、 $\alpha=\beta/T_c$ の時の重合度 (N_c) を算出し、PSM の N_c は 213、PSpFM の N_c は 200 であるとしている。 χ_{eff} は BCP の重合度が N_c より小さい時はエンタルピー成分に、BCP の重合度が N_c より大きい時はエントロピー成分に支配され、PSM や PSpFM の α や β の重合度依存性から、重合度が小さい場合のみ側鎖修飾の影響が現れ、重合度の変化に伴う PSpFM の α や β の変化量は PSM の α や β の変化量よりも大きくなることを明らかにしている。

第 4 章「フッ素化アルカンで主鎖修飾を施した PS-*b*-PMMA の実効 χ 値推定と修飾によるマイクロ相分離への影響」では、主鎖修飾が χ_{eff} に与える影響を調査することを目的として、PSmcFM の χ_{eff} を RPA 法を用いて推定し、 α や β の重合度依存性について論じている。PSM や PSpFM と同様に、PSmcFM の α や β の値は重合度が増加すると一定となり、 α は β に対して直線関係にあることを示し、PSmcFM の N_c は 202 であるとしている。さらに、PSmcFM の重合度の変化に伴う α や β の変化量は PSpFM や PSM のそれよりも大きいことから、フッ素化アルカンで分子修飾を施した時は、側鎖修飾よりも主鎖修飾のほうが χ_{eff} に与える影響が大きいことを明らかにしている。また、PSmcFM や PSM のマイクロ相分離構造を、平均の結晶子サイズを算出する式である Scherrer 式や透過型電子顕微鏡観察像を用いて比較することで、PSM のグレインサイズよりも PSpFM のグレインサイズが小さくなることを示している。古典的な結晶成長理論に基づいて考察を行い、フッ素化アルカンの凝集力が濃度ゆらぎの発生頻度を増加させるが、結晶成長速度は PSM と PSpFM でほぼ変わらないため、PSpFM と PSM でグレインサイズに差が生じたと論じている。

第 5 章「総括」では、各章で得られた結論を総括し今後の展望を述べるとともに、本論文が化学結合点改変に関する基礎的な研究であることに触れ、さまざまなブロック共重合体や修飾官能基の知見を集めることで応用展開が期待できると纏めている。

これを要するに、本論文は化学結合点に修飾官能基が導入されたブロック共重合体のマイクロ相分離に関する基礎研究として、工学上ならびに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。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。