

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	力学応答性分子骨格の反応性向上に資する高分子設計に関する研究
Title(English)	Macromolecular design strategies toward enhancing the reactivity of mechanically responsive molecules
著者(和文)	渡部拓馬
Author(English)	Takuma Watabe
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12424号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,石曾根 隆,佐藤 浩太郎,宍戸 厚,戸木田 雅利
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12424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	渡部 拓馬	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	大塚 英幸	教授	審査員	戸木田 雅利	教授
	審査員	石曾根 隆	教授			
		佐藤 浩太郎	教授			
		宍戸 厚	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「力学応答性分子骨格の反応性向上に資する高分子設計に関する研究」と題し、全5章から構成されている。

第一章「序論」では、ポリマーメカノケミストリーの歴史や近年急速な発展を遂げるメカノフォアに基づく力学機能性高分子の設計に関して概観している。続いて、メカノフォアの応答性を決定づける高分子のデザインとバルク高分子におけるメカノフォアの応答性向上の重要性が提示された後、本論文の目的や概要が記されている。

第二章「メカノクロミックデンドリマーの力学応答性」では、高分子粉末の粉碎による力学的刺激に対して効率的なメカノケミカル反応を実現する高分子設計の提案を目指し、高分子構造と力学応答性の相関を精査している。単一の高分子構造からなり、系統的調査が可能なデンドリマーのコアにジアリールビベンゾフラン(DABBF)メカノフォアを導入したメカノクロミックデンドリマーを開発し、その力学応答性を解離種である安定ラジカル由来の青色メカノクロミズム及び固体電子スピン共鳴 (ESR) 測定により評価している。3種の表面官能基を有するデンドリマーの力学応答性を比較した結果、世代数の増加に伴ってDABBFの解離率が大幅に上昇し、メカノクロミズムが鮮明化することを明らかにしている。特に、デンドリマー表面の極性基がコア分子の力学応答性向上に顕著な効果を示すことを報告している。また、ラジカル種の再結合反応の進行は極めて遅く、ガラス状態に起因した分子運動の凍結によってラジカル状態が維持されることを確かめている。以上より、巨大分子及び強固な分子間相互作用を誘起する分子ほど、効率的なメカノケミカル反応を実現できると結論づけている。

第三章「マルチネットワーク化に基づく高力学応答性エラストマー」では、熱硬化性エラストマーにおけるメカノフォアの応答性向上を志向した研究に取り組んでいる。予め伸張された網目構造が形成されるマルチネットワーク (MN) ポリマーに均一開裂型メカノフォアであるジフルオロニルスクシノニトリル (DFSFN) 骨格を導入し、その軸伸長時の力学応答性や力学物性を調査している。モノマー膨潤と光ラジカル重合のサイクルによってDFSFN骨格を架橋点に有する第一網目の初期伸張度が上昇し、メカノクロミズムの発現に必要なひずみの低減と実質的に力学応答性を示すDFSFN分率の上昇を達成している。また、DFSFNがメカノクロミック特性に加え、一般的な共有結合よりも脆い結合である犠牲結合としての機能を果たし、力学物性の向上に貢献することを明らかにしている。特に、DFSFNの犠牲結合性とひずみ硬化領域における優れた応力緩和特性の直接的な関連をメカノクロミズムの観測やESR測定から解明している。規定された架橋構造を有し、犠牲結合性の発現を多角的に観測できる本設計により、従来困難であった犠牲結合に基づく高分子材料の強靱化原理を明らかにしている。

第四章「マルチネットワークポリマーの膨潤誘起型メカノクロミズム」では、第三章で調査したMNポリマーが従来の非電解性架橋高分子では到達不可能な、高度に網目が伸張した膨潤状態を実現できることに着目し、溶媒膨潤によって誘起されるDFSFNの力学応答、膨潤誘起型メカノクロミズムを見出している。膨潤によるDFSFN活性化の反応効率が第一網目の膨潤度と正の相関関係があることや膨潤誘起型のクロミズムと伸長誘起型メカノクロミズムの閾値ひずみに明確な関連性があることを見出し、本現象がメカノケミカル反応の一種であることを解明している。また、MNゲルに生成したDFSFN由来のラジカル種は高い分子運動性を有するにも関わらず、架橋点の増加や伸張した分子鎖による分子拡散の抑制効果によって熱力学的に安定な二量体の再生が抑止されるためメカノクロミズムとして観測されることを明らかにしている。更に、本現象を利用して架橋高分子の後天的修飾反応や力学物性制御を実証している。その他にも、MNポリマーやゲルの伸長鎖に存在するDFSFNは熱的解離反応が促進されることを見出し、開裂に伴うポリマー鎖の大きな構造緩和やDFSFNに加わる張力、およびラジカル間の再結合頻度の低下といった複合的要因に由来する現象であると結論づけている。

第五章「総論」では、本論文の内容について総括し、今後の展望を述べている。

これを要するに、本論文は力学機能性高分子材料の機能開拓を目指す上で重要なバルク高分子におけるメカノケミカル反応を効率化する高分子の設計に関して述べられたものである。その成果は力学応答性高分子のみならず、広く刺激応答性高分子材料の新たな機能や用途開発につながることで期待できるため、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。