

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	新規ABCトリブロック共重合体における溶媒種に依存したマイクロ相分離構造の形成
Title(English)	Formation of Microphase-Separated Structures Influenced by Casting Solvent in Newly Designed ABC Triblock Terpolymers
著者(和文)	宮森雄大
Author(English)	Yuta Miyamori
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12867号, 授与年月日:2024年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早川 晃鏡,扇澤 敏明,道信 剛志,相良 剛光,難波江 裕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12867号, Conferred date:2024/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

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

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は、「新規 ABC トリブロック共重合体における溶媒種に依存したマイクロ相分離構造の形成」と題し、以下の六章で構成されている。

第一章「緒言」では、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造における三次元ネットワーク構造の特徴と課題およびブロック共重合体を利用した多孔質材料の作製における特徴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「FSP および FPS トリブロック共重合体の合成」では、機能性ナノ材料への展開に向けた基盤材料として poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) (PTFEMA)-*b*-polystyrene (PS)-*b*-poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) (FSP トリブロック共重合体)および PTFEMA-*b*-P4VP-*b*-PS (FPS トリブロック共重合体)を可逆的付加-開裂連鎖移動重合 (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization : RAFT 重合) 法によって合成し、広い組成範囲で分子量が約 4 万から 13 万のブロック鎖長が制御された 45 種類の FSP トリブロック共重合体および 11 種類の FPS トリブロック共重合体が得られたことを示している。さらに、各ブロック鎖の分子量および組成は反応温度、反応時間、連鎖移動剤/モノマー比率 (mol/mol)およびモノマー/溶媒比率 (v/v)を調節することによって制御できることを示している。

第三章「FSP トリブロック共重合体を作るマイクロ相分離構造」では、FSP トリブロック共重合体のマイクロ相分離構造へと与える溶媒への影響を広い組成範囲で調査することと三次元ネットワーク構造の形成領域の拡大を目的に、FSP トリブロック共重合体を chloroform (CHCl<sub>3</sub>)溶液および *N,N*-dimethylformamide (DMF)溶液から成膜し、得られたマイクロ相分離構造について構造解析を行っている。CHCl<sub>3</sub>溶液から得られた膜では、三次元ネットワーク構造の一種である alternative double gyroid 構造が形成され、その組成領域が熱処理後と比較して拡大することを明らかにしている。DMF 溶液により得られる膜では、各種マイクロ相分離構造が形成される組成領域が PS の体積分率が大きい領域へとシフトすることを明らかにしている。これらの結果は、各ホモポリマーの溶媒蒸気に対する膨潤率測定から見積もられた CHCl<sub>3</sub> および DMF と各成分の親和性の違いによって定性的に整理でき、マイクロ相分離構造の形成領域へのキャスト溶媒の影響を初めて明らかにした報告である。

第四章「FPS トリブロック共重合体を作るマイクロ相分離構造」では、FPS トリブロック共重合体を第三章と同様に CHCl<sub>3</sub> 溶液および DMF 溶液から成膜し、そのマイクロ相分離構造について構造解析を行った結果について述べている。ブロック成分の配列順序に基づいて、FSP トリブロック共重合体では得られなかった複数のマイクロ相分離構造の形成を明らかにしている。 $0.27 \leq \phi_F \leq 0.37$ ,  $0.23 \leq \phi_P \leq 0.33$ ,  $0.31 \leq \phi_S \leq 0.50$  ( $\phi_F$ ,  $\phi_P$ , および  $\phi_S$  はそれぞれ PTFEMA, P4VP および PS の体積分率)の組成範囲において、熱処理後は sphere-in-lamella 構造が形成されるのに対して、DMF 溶液から成膜したマイクロ相分離構造では、三次元ネットワーク構造の一種であるコアシェルダブルジャイロイド構造が形成されることを見出している。このことに関して、DMF に親和性の低い PS 成分がトリブロック共重合体の末端成分に配置しているために、PS 成分がコアとなるコアシェルダブルジャイロイド構造が誘導されたと考察している。また、複数の濃度の DMF 溶液での小角 X 線散乱測定により、DMF 溶液からの成膜におけるコアシェルダブルジャイロイド構造の形成過程の様子も明らかにしている。

第五章「窒素含有メソポーラスカーボンの作製」では、FPS トリブロック共重合体とレゾールを用いることで含窒素メソポーラスカーボンの作製を行った結果について述べている。第四章で得られたコアシェルダブルジャイロイド構造の形成領域の知見を基に、FPS トリブロック共重合体/レゾールブレンドの組成を調整することで中空ネットワーク構造を有する含窒素メソポーラスカーボンの作製に成功し、さらに細孔径が PS ブロックの分子量によって制御できることを示している。さらに、複数の FPS トリブロック共重合体へのレゾールの添加により、細孔径の異なる 2 種類のメソ孔を有する構造を含む多様な形態の含窒素メソポーラスカーボンの作製に成功している。この細孔径の異なる 2 種類のメソ孔を有する含窒素メソポーラスカーボンに関して、PS の分子量のみが異なる複数の FPS トリブロック共重合体を用いることで、PS ドメイン由来の大きい細孔の大きさの制御にも成功している。

第六章「総括および今後の展望」では、各章で得られた結論を総括するとともに今後の展望について述べている。これを要するに、本論文は ABC トリブロック共重合体を作るマイクロ相分離構造へと与える溶媒の影響を調査した研究として、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。

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、東工大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 Tokyo Tech 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 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 工学 )
学生氏名： Student's Name	宮森 雄大		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, Formation of Microphase-Separated Structures Influenced by Casting Solvent in Newly Designed ABC Triblock Terpolymers, consists of six chapters.

Chapter 1, "Introduction," explains the features and challenges of three-dimensional network structures in microphase-separated structures formed by self-assembled block copolymers and porous materials using block copolymers. It also describes the significance and purpose of this study.

Chapter 2, "Synthesizing FSP and FPS Triblock Terpolymers," explains that poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) (PTFEAMA)-*b*-polystyrene (PS)-*b*-poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) (FSP triblock terpolymer) and PTFEMA-*b*-P4VP-*b*-PS (FPS triblock terpolymer), suitable for the fabrication of porous nanomaterials, can be precisely synthesized by radical addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. A total of 45 FSP triblock terpolymers and 11 FPS triblock terpolymers with a wide range of compositions are successfully synthesized.

Chapter 3, "Microphase-Separated Structures from FSP Triblock Terpolymers," explains the results of analyzing microphase-separated structures of the FSP triblock terpolymers prepared from chloroform (CHCl<sub>3</sub>) and *N,N*-dimethylformamide (DMF) solutions. The investigation of the samples prepared from CHCl<sub>3</sub> solutions reveals the enlargement of the region exhibiting the alternating double gyroid structure, one of the three-dimensional structures. In contrast, the investigation of the samples prepared from DMF solutions reveals the shift of the region of each microphase-separated structure into a higher PS volume fraction region.

Chapter 4, "Microphase-Separated Structures from FPS Triblock Terpolymers," explains the results of analyzing microphase-separated structures of the FPS triblock terpolymers prepared from CHCl<sub>3</sub> and DMF solutions. The core-shell double gyroid structures are exhibited when prepared from DMF solutions in the samples exhibiting the sphere-in-lamella structures upon thermal annealing.

Chapter 5, "Fabrication of Nitrogen-Doped Mesoporous Carbons," explains the results of the fabrication of nitrogen-doped mesoporous carbons using the FPS triblock terpolymers and resol. Based on the results of Chapter 4, nitrogen-doped mesoporous carbons forming hollow network structures are successfully fabricated by adjusting the compositions of the blends of FPS triblock terpolymers and resol. Blending several FPS triblock terpolymers and resol exhibits nitrogen-doped mesoporous carbons with a variety of morphologies, including structures with two types of mesopores with different pore diameters.

Chapter 6, "Conclusion and Future Prospects," summarizes the results of this study and describes future prospects.

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 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大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 Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).