

京都大学	博士 (工学)	氏名	上田 和成
論文題目	Development of Functional Materials Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS を基盤とした機能性材料の創製)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本博士学位論文では、かご型シルセスキオキサン (POSS) を基盤とした機能性材料の創製を目的として様々な POSS 誘導体の合成と、ポリマーとのハイブリッドフィルムを用いた光学的・熱機械特性の向上について検討を行い、POSS の様々な機能性材料への応用展開について結果をまとめたものである。有機無機ハイブリッド材料は、1つの材料中に有機成分と無機成分をナノ・分子レベルで複合化した材料である。ポリマーなど有機材料の持つ柔軟性や成型性等の特性とシリカなど無機材料の持つ耐熱性、機械的強度、耐溶剤性などの特性を併せもち、更にそれらの単なる重ね合わせではなく、それ以上の機能の発現が期待される材料である。その中でも特徴的な形状から注目されている材料がかご型シルセスキオキサン (POSS) である。POSS とは、無機成分であるシリカの立方体構造を中心に各頂点に有機官能基を持つ化合物である。剛直な立方体骨格から放射線状に側鎖が配置されており、溶媒や他の媒質中に於いて高い分散性を示すことから、POSS は材料に添加、分散するだけで無機成分と有機高分子を容易にハイブリッド化させることができ、また、その添加量で物性をコントロールできるという利点がある。このため、POSS は様々な機能性材料構築への応用が可能な分子フィラーとして期待できる。</p> <p>本論文では、POSS を基盤とした機能性材料の研究について報告している。POSS を共役系高分子に導入することにより、POSS の有機官能基の選択性及び剛直な無機骨格に由来した共役系高分子との非常に高い親和性、また、高分子鎖及びそのフィルム状態での構造制御、耐熱性の向上、電気的性質についての研究がまとめられている。また、異なる種類の置換基を併せ持つ POSS を設計することで、ハイブリッド材料の光学的・熱機械的特性を更に効果的に向上させることに成功した。</p> <p>本博士学位論文は、全 7 章から構成されている。第 1 章では共役系高分子 (ポリチオフェン、ポリフルオレン) フィルムに側鎖を変えた種々の POSS をフィラーとして添加し、その物性について調べている。まず、POSS が共役系高分子に数十重量%と高い割合で混ぜることができ、共役系高分子と POSS が非常に良い相溶性を示すことを見出した。更に、その物性を評価したところ、長いアルキル鎖を持つ POSS を添加した場合において分解温度が上昇し、また、短いアルキル鎖を持つ POSS を用いた場合において、ポリマー鎖の凝集状態が抑制され、均一なフィルム構造ができることが光学測定から示唆された。</p> <p>第 2 章では異種アルキル基を併せ持つ POSS を合成し、それを PMMA に添加して、従来の 1 種類の置換基のみを持つ POSS との物性を比較している。MS スペクトルより異種置換基を有する POSS は 2 種類の置換基がランダムに配置されていることが確認された。各種測定結果より、異種置換基を有する POSS はポリマー中により均一に分散されることでフィルムの透過性を損なわず、更に、より効果的にポリマー材料の屈折率を低下させ、耐熱性、機械的特性の向上も同時に確認された。</p> <p>第 3 章では POSS フィラーの光・電子機能性材料への更なる応用のために、POSS 含有共役系高分子ハイブリッドフィルムの電荷移動度の評価について説明されている。そ</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	上田 和成
<p>の結果、POSS を添加しても共役系高分子の電荷移動度は低下しないことが分かり、これにより POSS フィラーの添加が共役系高分子や有機光電子機能性材料の機能を向上させる有効な手段となりうることを期待される。</p> <p>第 4 章ではポリマーの低屈折率化と耐久性の向上の両立を可能にする POSS の開発について検討されている。POSS の 8 つの置換基のうち、7 つが元素の分極率が低いフッ素を有するフッ素化アルキル基で、残りの 1 つがポリマー材料と相互作用しやすい置換基を持つ POSS を合成し、それをフィラーとして PMMA とのハイブリッドフィルムを作成した。各種測定より、PMMA の透過性を大きく損なうことなく屈折率が大きく低下し、更に熱的・機械的特性の向上も確認され、複数の物性向上の両立を可能にする POSS フィラーの開発を行うことに成功している。</p> <p>第 5 章ではポリマーの高屈折率化と耐久性の向上の両立を可能にする POSS の開発について検討されている。分子屈折の高いハロゲン化芳香族置換基を有する POSS を合成し、ポリスチレンとのハイブリッドフィルムを作成した。各種測定より、屈折率の上昇及び熱機械特性の向上が確認できた。</p> <p>第 6 章ではアミノ POSS とビピリジンジカルボン酸をリンカーとして縮合した、水溶性の POSS ネットワークポリマーの合成とその物性について調べられている。リンカーの導入率を変更し、更にランタノイド金属塩化物を添加した様々な POSS ネットワークポリマーフィルムを合成し、透明で均一なフィルムを作成した。これらのフィルムの屈折率を測定したところ、ランタノイド金属の添加量を増加するにつれて、屈折率が上昇することが確認でき、屈折率の上昇に伴うアッベ数の低下が抑制されていることを確認した。</p> <p>第 7 章では PMMA 主鎖あるいは側鎖と相互作用する置換基を一部に有する POSS の合成及びそれを用いたハイブリッドフィルムの物性について調べられている。アルキル鎖のみを持つ POSS では PMMA 鎖と相互作用しないため、PMMA 鎖の運動性抑制による耐熱性(T_{d50})の向上が見られるが、機械的特性の向上はみられない。そこで、PMMA 鎖と相互作用する POSS を開発した。まず、PMMA 主鎖と相互作用するようなメタクリレート基を有する POSS を作成し、そのハイブリッドフィルムを評価したところ、アニーリング処理により POSS 主鎖末端と POSS のメタクリレート基が反応し T_{d50} 及び機械的特性の向上が見られた。次に、更なる物性向上を目指して PMMA 側鎖と相互作用するようなアルコール部位若しくはアミノ基を有する POSS を作成し、そのハイブリッドフィルムを評価したところ、分解開始温度(T_{d5})の向上が確認され、T_{d50} 及び機械的特性の大幅な向上が確認された。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文では、かご型シルセスキオキサン (POSS) を基盤とした機能性材料の創製を目標とした POSS 誘導体の研究成果をまとめたものである。

第 1 章では共役系高分子 (ポリチオフェン、ポリフルオレン) に側鎖を変えた種々の POSS をフィラーとして導入することで、共役系高分子と POSS が高い親和性を有し、側鎖長により耐熱性の向上やポリマーの凝集状態の抑制によるフィルム構造の均一化に効果的であることが明らかとなった。

第 2 章では異種の置換基を併せ持つ POSS を簡便に合成し、PMMA とのハイブリッドフィルムにおいて良好な透過性を保ち、屈折率をより効果的に低下させ、更に耐熱性及び機械的特性を向上させることに成功した。

第 3 章では POSS 含有共役系高分子ハイブリッドフィルムの電荷移動度を調査した。その結果、POSS を添加しても共役系高分子の電荷移動度は低下せず、POSS フィラーの共役系高分子や有機光電子機能性材料の機能の向上の可能性を示した。

第 4 章ではフッ素化アルキル基とポリマーと相互作用しやすい置換基を有する POSS を合成し、PMMA とのハイブリッドフィルムにおいて、良好な透過性を保ち、屈折率の大幅な低下、熱的・機械的特性の向上といった複数の物性の向上を両立させることのできる POSS の開発に成功した。

第 5 章ではハロゲン化芳香族置換基を有する POSS を合成し、ポリスチレンとのハイブリッドフィルムにおいて、良好な透過性を保ち、屈折率の上昇、熱的・機械的特性を向上させることに成功した。

第 6 章ではアミノ POSS とビピリジンジカルボン酸をリンカーとして縮合した水溶性の POSS ネットワークポリマーを合成し、ランタノイド金属塩化物を添加した様々な POSS ネットワークポリマーフィルムを作成した。金属の添加量の増加に伴い屈折率が上昇し、その際のアッベ数の低下が抑制されていることを確認した。

第 7 章では PMMA 鎖と相互作用する置換基を有する POSS を合成し、主鎖と相互作用する POSS において PMMA とのハイブリッドフィルムの耐熱性(T_{d50})及び機械的特性が向上し、側鎖と相互作用する POSS において分解開始温度(T_{d5})の向上が確認され、 T_{d50} 及び機械的特性の大幅な向上が確認された。

本論文は、POSS を基盤とした機能性材料の創製に新たな指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 1 4 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日：平成 29 年 3 月 23 日以降