



Title	Synthesis and Functions of New Block Copolymers Possessing Dense Triazole Blocks
Author(s)	Yang, Yanqiong
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/73521
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (Yanqiong Yang)

Title

Synthesis and Functions of New Block Copolymers Possessing Dense Triazole Blocks
(高密度トリアゾールブロックを有する新規ブロック共重合体の合成と機能)

Abstract of Thesis

1,2,3-Triazole is a nitrogen-rich heterocycle, which has a large dipole moment and aromaticity. Since 1,2,3-triazole can form hydrogen bonding with protic compounds and interact with ions, it is promising as an interaction site. It is thus highly expected that polymers with dense 1,2,3-triazole on the backbone exhibit associative functions. Previously, we synthesized oligomers of 3-azido-1-propyne (AP) by copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) polymerization, but these oligomers were almost insoluble in common solvents. It is a great challenging to study the various potential properties of these polymers. In this thesis, new block copolymers possessing poly(ethylene glycol) (PEG) and dense 1,2,3-triazole blocks have been prepared. The properties and functions of these copolymers were systematically investigated.

In Chapter 2, diblock copolymers possessing a dense 1,2,3-triazole block were synthesized by CuAAC polymerization. The author has chosen poly(ethylene glycol) (PEG) as a well-soluble and thermoresponsive block, and synthesized a series of diblock copolymers, poly(ethylene glycol)-*b*-poly(3-azido-1-propyne) (EG_m -*b*- AP_n) and poly(ethylene glycol)-*b*-poly(3-azido-1-butyne) (EG_m -*b*- AB_n), where m and n denote the degrees of polymerization of PEG and dense 1,2,3-triazole blocks, respectively. The block copolymer samples obtained are well soluble in water. Their association behavior and thermoresponsive properties in aqueous solution are systematically investigated. The block copolymers self-assemble into various nanostructures, i.e. spherical micelles, vesicles, and cylindrical micelles, depending on the relative length of blocks and composition. Aqueous solutions of these assemblies undergo lower critical solution temperature (LCST)-type phase separation, as illustrated in Figure 1. The thermoresponsive association behavior can be controlled by adjusting the ratio of block lengths and by attaching methyl substituents.

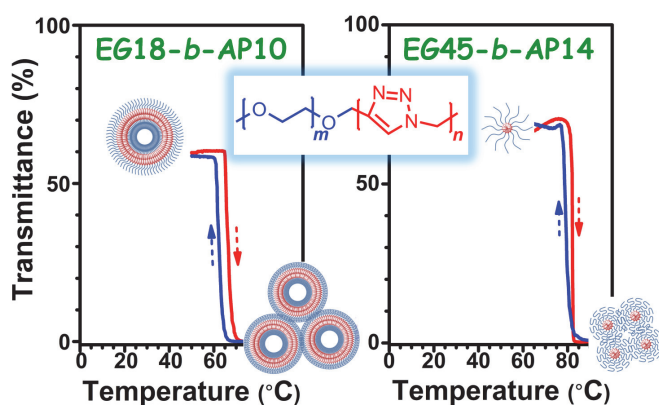


Figure 1. Typical illustration of the EG_m -*b*- AP_n aggregates formed and their thermoresponsive behavior.

Chapter 3 reveals the novel photophysical properties of the diblock copolymers in different solvents. A new type of dense triazole-based fluorescent polymers are developed. The diblock copolymer samples were well soluble in common polar solvents because of the PEG block. Increasing the length of AP_n block, the solubility decreased in these solvents. Unexpectedly, blue fluorescence was observed for a solution of EG_{45} -*b*- AP_{22} in DMF under UV irradiation. The author thus studied the absorption and emission properties of the block copolymers. The experimental data have exhibited that AP_n block is an intrinsic fluorophore. The emission of EG_m -*b*- AP_n can be easily tuned from ultraviolet to green fluorescence by changing the excitation wavelength.

This enables fine-tuning of its optical property without the need of changing the chromophore. Since it is known that triazole captures metal ions through coordination bond, the fluorescence response toward metal ions have also been investigated. Figure 2 shows fluorescence spectra for an aqueous solution of EG18-*b*-AP10 in the absence and presence of Na⁺, Zn²⁺, or Cu²⁺. As can be seen in this figure, Cu²⁺ quenched markedly the fluorescence from EG18-*b*-AP10, whereas Na⁺ or Zn²⁺ did not. These observations are indicative of potential sensing applications of the diblock copolymers.

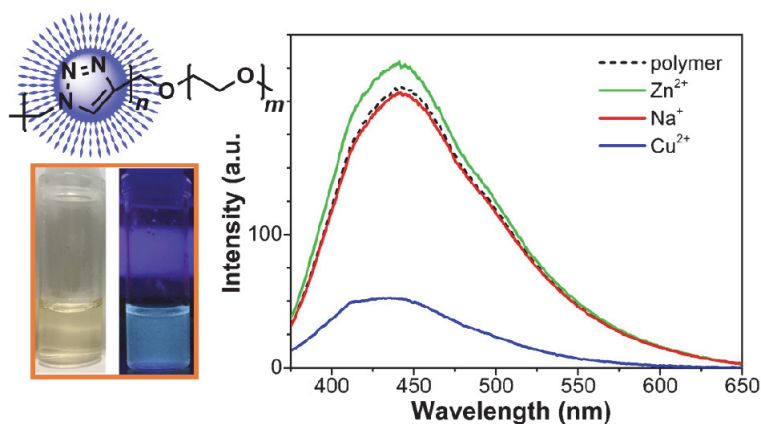


Figure 2. Optical picture of emission and the effect of metal ions on fluorescence.

In Chapter 4, the author prepared BAB type dense 1,2,3-triazole-based triblock copolymers, AP_{*n*}-*b*-EG_{*m*}-*b*-AP_{*n*}. Using the strong dipole-dipole interaction of dense triazole-based blocks, new strong and highly stretchable elastomer with good self-healing ability was developed. This new dense triazole-based elastomer exhibited distinct characteristics. To the best of the author's knowledge, this self-healable AP_{*n*}-*b*-EG_{*m*}-*b*-AP_{*n*} copolymer had the lowest molecular weights $\leq 4.6 \times 10^3$, but with strong mechanical properties possessed a maximum tensile stress of 7.2 MPa and a strain as high as 770%. Moreover, the preparation of these copolymers was simple, robust, and efficient. No requirements of tedious synthetic steps, specific chemicals, and harsh experimental condition were required. The excellent mechanical and self-healing properties of these copolymers resulted from two factors: (1) rational molecular design of dense triazole blocks, in which individual triazole rings interact cooperatively, and (2) the presence of microphase separation as shown in Figure 3. The strong intermolecular interaction of AP_{*n*} blocks caused microphase separation, which in turn enhanced mechanical properties. The author believes that this work presented here will afford a new aspect for fabricating new novel triazole-based functional materials.

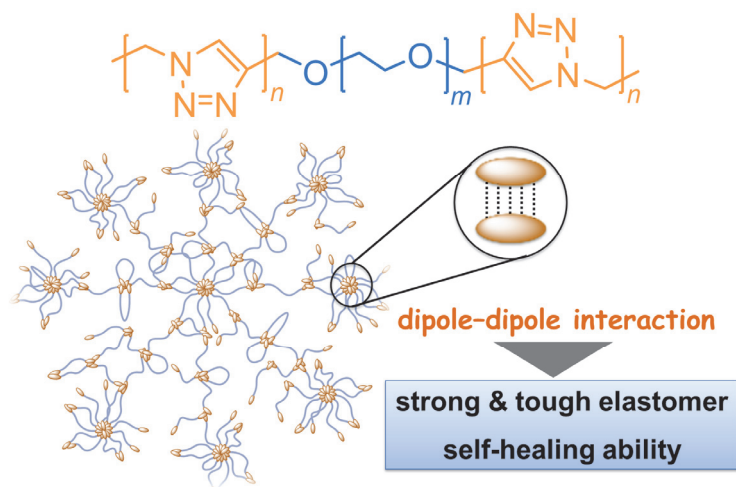


Figure 3. Illustration of the network structure of the elastomer formed by triblock with dynamic dipole-dipole interaction and microphase separation.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (YANQIONG YANG)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教授 橋 爪 章 仁
	副 査 教授 佐 藤 尚 弘
	副 査 教授 青 島 貞 人
	副 査 教授 井 上 正 志

論文審査の結果の要旨

本研究では、新規機能性ブロック共重合体の創製のために、高密度に 1,2,3-トリアゾールを含むポリマーに注目した。1,2,3-トリアゾールは三つの窒素原子と二つの炭素原子からなる芳香族五員環化合物で、大きな双極子を有する。したがって、高密度に 1,2,3-トリアゾールを有するポリマーは、新たな機能性高分子として有望である。本研究では、高密度 1,2,3-トリアゾールブロックと高い溶解性を示すポリエチレングリコール (PEG) ブロックを有するブロック共重合体を合成し、そのキャラクタリゼーションと機能化について調査した。

PEG と高密度 1,2,3-トリアゾールブロックからなる一連のジブロック共重合体を合成した。これらは容易に水に溶解し、水溶液中で会合体を形成した。この会合体の形態を NMR 測定や光散乱測定、透過型電子顕微鏡観察により調査し、これらのジブロック共重合体はその構造に依存して、球状ミセル、ベシクル、棒状ミセルを形成することを明らかにした。これらの会合体は高温で凝集し相分離することが明らかとなった。

PEG と高密度 1,2,3-トリアゾールブロックからなるジブロック共重合体は極性有機溶媒中で分子分散する。このジブロック共重合体溶液は蛍光を発することを発見した。蛍光挙動を詳細に調査した結果、吸収波長および蛍光波長は、主に 1,2,3-トリアゾールブロックの重合度に依存することが明らかとなった。希薄水溶液中において、 Cu^{2+} の添加により蛍光の消光が観測された。

さらに、1,2,3-トリアゾールブロックを両端に有するトリブロック共重合体を合成した。*N,N*-ジメチルホルムアミドに溶解させた後、溶媒を留去するとエラストマーが得られた。得られたエラストマーの内部構造を小角 X 線散乱により調査したところ規則構造に基づくシグナルが観測された。この結果は、トリアゾールブロックと PEG ブロックとのマイクロ相分離構造を形成し、トリアゾールブロックの会合体が架橋点として働いていることを示す。広い温度範囲でレオロジー測定を行った結果、80 °C 以上では、トリアゾールブロックの会合性架橋が不安定化していることが示された。さらに、このエラストマーは自己修復性を示した。エラストマーを切断した後、切断面を接触させ、高温で 24 時間静置すると、力学的挙動の回復が観測された。このエラストマーが、高密度トリアゾールブロック間の双極子-双極子相互作用により形成されているためであると考えられる。

以上、本研究では、高密度トリアゾールブロックを有する新規ブロック共重合体を合成し、そのキャラクタリゼーションと機能化について詳細に調査した。これらの研究は、新規機能材料として高密度トリアゾールブロックが有望であることを示し、今後新たな分野への展開が期待される。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。