

動的共有結合化学に基づく機能性架橋高分子の創製

今任, 景一

<https://doi.org/10.15017/1470577>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 今任 景一

論 文 名 : 動的共有結合化学に基づく機能性架橋高分子の創製

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、室温・空气中で解離・結合の平衡状態にある可逆的な共有結合（動的共有結合）を有する架橋高分子の合成と機能性に関して記述した。架橋高分子は、3次元空間に広がった網目のネットワーク構造を有し、その構造により高強度な構造材料からゴムやゲル等のソフトマテリアルまで幅広い特性を発揮する。このような材料では、強度や安定性、耐久性、寿命の向上を目的として、これまでは強固な結合や相互作用、剛直な骨格、結晶構造が用いられてきた。しかしながら、近年、これまでは避けられてきた、これら特性の低下にも繋がりうる、外部刺激に応じて動的な性質を示す動的共有結合をあえて架橋高分子骨格中に組み込むことで、新たな機能性の付与が可能になることが報告されている。この架橋高分子の刺激応答性は非常に魅力的であるが、室温・空气中といった穏和な環境下で、外部刺激なしに機能することが可能であれば、より広範な応用が期待できる。しかし、これまでに穏和な環境下で可逆的な動的共有結合を有する架橋高分子の機能性に関して、その動的共有結合自体の評価を含め、殆ど検討されていなかった。そこで、本論文では室温・空气中で副反応を生じることなく、均一解離・結合の平衡状態にある動的共有結合に焦点を当て、この動的共有結合を導入した架橋高分子を調製し、その特異な機能性を見出して評価することを目的とした。

第1章では、本論文の背景と研究するに至った経緯、問題点や目的を解説した。また、本論文の構成についても記述した。

第2章では、室温・空气中で平衡状態にある動的共有結合を架橋高分子に導入するため、重合可能な官能基を複数有する動的共有結合モノマーを合成し、その溶液中における平衡状態や結合解離エネルギー、粉末状態の力学的刺激応答性を評価した。合成した動的共有結合モノマーの平衡状態は温度上昇に伴って解離側へとシフトし、指数関数的に解離した割合が急増することが明らかとなった。また、その結合解離エネルギーが、通常の共有結合よりも小さく、超分子相互作用よりも大きな特殊な値であることを確認した。さらに、この粉末はすり潰しという力学的な刺激により白色から青色へ可逆的に色調が変化するピエゾクロミズムを示すことも見出した。

第3章では、第2章で合成したモノマーを用いて、これを架橋点とする高分子を重付加反応により合成し、溶媒で膨潤したゲル状態において、動的共有結合の平衡状態に由来する穏和な温度におけるネットワークの構造再編成挙動を評価した。合成したゲルが、室温以下の温度や非溶媒中では平衡膨潤に達する一方、良溶媒中、室温以上の温度において、ネットワークが構造再編成して膨潤し続けることを見出した。また、この巨視的な挙動の変化が、動的共有結合の極めて僅かな平衡状態の変化に起因していることを明らかにした。

第4章では、第3章と同様の手法で異なる組成の、動的共有結合で架橋した高分子を合成し、そのゲル状態における自己修復性を評価した。合成したゲルが室温・空气中において外部刺激不要の

自己修復性を示すことを見出した。また、力学物性からこの修復を定量的に評価したところ、極めて高い修復性を示すことが明らかとなった。

第5章では、無溶媒系のバルク状態で自己修復可能な高強度な材料の調製を目的として、これまでの章と同様の手法で、動的共有結合を主鎖に有する架橋高分子を合成し、その修復性を力学物性による巨視的な視点と動的共有結合の平衡状態という微視的な分子レベルの視点から評価した。合成したバルク状態の架橋高分子が、穏和な温度において自己修復性を示すことを見出し、またこの自己修復性への温度効果は極めて大きく、分子鎖の運動性と動的共有結合の平衡状態の変化が、相乗的に修復性に影響を及ぼしていることを明らかにした。

第6章では、第3章で合成した架橋高分子のゲルを用い、凍結による溶媒の結晶化に伴い分子鎖に誘起される応力に対する動的共有結合の応答性を評価した。ゲルは冷却により無色から青色へと可逆的に変化し、この挙動における解離した動的共有結合の割合を追跡したところ、溶媒の結晶化により急激に増大して、凍結誘起のメカノクロミズムを示していることが明らかとなった。また、この挙動における架橋や溶媒の影響も詳細に検討した。

第7章では、これまでの章とは異なる、工業的に重要なラジカル重合法により、動的共有結合を有する架橋高分子を合成した。この動的共有結合は通常、ラジカル重合を阻害する性質を示すが、条件を検討することで重合が進行し、汎用高分子に簡便に導入可能であることを見出した。

第8章では、各章で得られた知見を総括した。

本論文では、室温・空気中で均一解離・結合の平衡状態にある動的共有結合に起因する架橋高分子の様々な機能性を検討した。熱や光、触媒といった外部刺激が必要な架橋高分子の機能性は数多く報告されているが、室温や体温といった穏和な温度、空気中で示す、本論文で見出した機能性は高分子材料の長寿命化や破壊、劣化機構の解明、生体材料への応用等、様々な可能性を有すると言える。