

材料化を志向した超分子ポリマーの高次構造制御に関する研究

島田, 拓馬

<https://hdl.handle.net/2324/7182458>

出版情報：九州大学, 2023, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：



氏 名 : 島田 拓馬

論文名 : 材料化を志向した超分子ポリマーの高次構造制御に関する研究

区 分 : 甲

論文内容の要旨

持続可能な社会を実現するための、新しいポリマー材料の開発が強く望まれている。モノマーとなる分子が水素結合などの弱い分子間相互作用で連結された分子集合体は「超分子ポリマー」と呼ばれ、新しいタイプのポリマーとして注目されている。超分子ポリマーは、モノマー分子間の結合の可逆性に基づいた自己修復性やリサイクル性などの魅力的な特性を示すことから、環境調和型の材料の候補として大きな期待が寄せられている。しかしながら、共有結合からなる従来の高分子材料と比べると、超分子ポリマーの材料化に関する研究は大きく遅れている。

高分子材料では、分子レベルから巨視的スケールにいたる階層構造を制御することによって、材料物性を向上できることが知られている。一方、超分子ポリマーの研究においては、モノマー分子間の相互作用の理解と制御に関して近年飛躍的な進展があったものの、さらに高い階層において、超分子ポリマー間の相互作用を制御し、バルク材料へとつなげるための方法論が確立されていない。

そこで本研究では、超分子ポリマーの階層構造を制御するための方法論の開拓を目的に据えた。溶液中および固体状態において、超分子ポリマー間にはたらく相互作用を制御するための分子設計指針を提案し、その指針に基づいて設計したモノマーを用いて材料を作製した。さらに、超分子ポリマー材料における、階層構造と材料特性の関係性の調査を行った。

第一章では、本研究の背景および目的について述べた。超分子化学と高分子化学の発展の経緯を踏まえつつ、超分子ポリマーの研究の動向について概説した。超分子ポリマーの成長のメカニズムやリビング超分子重合などの、超分子ポリマーの合成に関連した研究についても紹介した。また、超分子ポリマーの材料化を志向した最近の研究をまとめ、それらの多くは本研究における着眼点である「階層性」を持たないアモルファス性の材料であることを明確にした。以上の背景をもとに、超分子ポリマーの材料化に関連する問題点を提起し、本研究の動機及び目的を述べた。

第二章では、超分子ポリマー鎖間の凝集を制御するための新しい分子設計指針を確立した。溶液中において、超分子ポリマーが凝集することにより物理架橋を起こし、ネットワーク構造が形成されることで、溶媒を包含したゲルが形成されることがある。このような物理ゲルは超分子ゲルと呼ばれ、超分子化学において活発に研究が行われてきた。これまでに様々なゲル化剤が開発されてきたが、階層構造の制御という観点からはゲル化剤分子の設計指針が明確に打ち立てられてはいなかった。そこで、トリフェニレン誘導体のモノマーからなる超分子ポリマーが高次の集合体を形成する過程を原子間力顕微鏡で観察し、ゲル化のメカニズムを調査した。その結果、超分子ポリマーの界面における二次核形成が、超分子ポリマーのバンドル化による物理架橋を引き起こしていることが明らかになった。したがって、超分子ゲルの形成において、超分子ポリマーの界面をデザインすることが重要であると考えられる。そこで、超分子ポリマーの界面をなすモノマー分子の側鎖に着目した新たな分子設計の指針を考案した。具体的には、モノマー外周部に長さの異なるアルキル鎖

を導入し、超分子ポリマーの界面を乱雑にすることで、二次核形成を抑制するという試みである。その結果、超分子ポリマー間における凝集が軽減され、ゲル化を制御できることが明らかになった。

第三章では、第二章で得られた知見をもとに、溶液プロセスが可能な超分子ポリマーを設計した。超分子ポリマーの溶液は高濃度の条件においてゲル化や沈殿形成などを起こすことが多く、そのような不均一な状態は、一般的には溶液プロセスには適さない。そこで、第二章で得られた超分子ポリマーの界面を乱雑にするという分子設計指針に従って、より効果的な凝集の抑制を行うために、長さが異なるアルキル鎖をモノマー分子に対してランダムに導入した。このモノマーから形成された超分子ポリマーは、溶液中でほとんどバンドル化することなく、高濃度の条件においても溶液がゲル化しなかった。得られた溶液を用いることで、自立可能な強度と柔軟性を兼ね備えた繊維を作製することに成功した。

第四章では、超分子ポリマーの固体材料への展開を志向して、固体状態における階層構造と材料特性の関係性を調査した。ポルフィリン骨格を持つモノマーを無溶媒条件下で熔融後、冷却することにより等温結晶化させる実験において、結晶化させる温度によって得られる構造体の高次の秩序が異なることが示された。高い温度で結晶化させた場合には、高分子で頻繁にみられる構造である球晶が観察されることが分かった。また結晶化温度を下げることで、球晶とは異なる階層構造が形成されることが分かった。得られた固体の材料特性を調査するために接着力試験を行ったところ、階層構造に応じて剪断応力を与えた際の破壊モードが異なることが分かった。得られた知見をもとに接着面の最適化などを行ったところ、既報の超分子ポリマーの中でも高い値である **2.3 MPa** という極限剪断応力の値を引き出すことに成功した。

第五章では、本研究により得られた知見を総括し、今後の展望を述べた。