

論文の内容の要旨

論文題目 Dynamic Features of Network Polymers with Vicinal-Diols
 (ビシナルジオールを有するネットワークポリマーの動的特性)

氏 名 金 彩 薫

隣接する炭素原子に結合した二つのヒドロキシ基を持つビシナルジオール構造は、核酸、多糖類またはポリフェノールのような様々な生体分子中で見られ、モノヒドロキシ基含有分子間では達成できない特徴的な相互作用を示す。例えば、セルロース中のグルコース部位は、複数の分子内または分子間水素結合を形成し、セルロース特有の強度と線状構造の形成に大切な役割を果たしている。さらに、ビシナルジオール含有分子は、金属やボロン酸と高いpH依存性を有する動的共有結合を形成する。しかしながら、ビシナルジオールをポリマー材料に応用した多くの研究例は、ビシナルジオール部の固有の親水性のために、水を多く含んだ機械的に弱いハイドロゲルに限られている。本論文では、ビシナルジオールケミストリの材料科学へのさらなる応用を目指し、ビシナルジオール部位を架橋点として持つ溶媒を含まないバルクポリマーの機械特性および動的特性について研究を行った。本論文は、四章で構成されている。

第一章は序論であり、ビシナルジオールを含んだポリマーを設計するための、ビシナルジオールとボロン酸から成る動的共有結合と、ビシナルジオールのみから見られる水素結合の特徴とその研究例を紹介している。それらを受けて、本論文で紹介する研究の意義が述べている。

第二章では、ビスナルジオール部位としてカテコール基が導入された疎水性高分子鎖、*p*-フェニルジボロン酸、そしてトリエチルアミンを用いて、テトラヘドラルボロネートエステル結合で架橋されたネットワークポリマーを合成し、水刺激による動的特性について調べた。本研究により、テトラヘドラルボロネートエステルで架橋されたポリマーは空気中の湿気のみにより自己修復する特徴と高い水中安定性を示すことが明らかになっており、それぞれの研究成果を二つの節に分けて述べた。

第二章一節では、空気中の湿気のみでの刺激で室温自己修復性を示すポリマーの合成と特性について報告している。水分子による室温自己修復性を疎水性のバルクポリマーで発現させるために、著者は水分子により容易に可逆性を示すテトラヘドラルボロネートエステルを設計し、その架橋点のみで形成されたネットワークポリマーを合成した。ポリマーを様々な湿度条件下で切断し、再接触させる方法で自己修復実験を行った結果、温和な湿度条件下（相対湿度 55-75%）で顕著な修復が確認された。さらに、サイクリック引張試験を行うことで、動的架橋点同士の組み換えによるネットワーク再形成が水分子による動的特性のキーマカニズムであることが示した。

第二章二節では、水中でもネットワークが破壊されることなく安定に存在しながら高い自己修復性を示す特性について研究を行った。ボロネートエステル架橋点を含んだポリマーと、金属-ビスナルジオール錯体を架橋点として含んだポリマーをそれぞれ合成し、二つのポリマーの水中安定性とモルフォロジー特性を比較した。テトラヘドラルボロネートエステルを含んだ方は架橋点同士が集まることなく、疎水性のポリマーマトリックス中に分散されており、水中でも比較的安定な性質を保っている事が分かった。反面、金属錯体の場合は、架橋点同士の静電相互作用による凝集が確認され、ポリマーが親水的な性質を持つようになり、水中でも不安定であることが示唆された。水中修復性では、ボロネートエステルを含んだポリマーは高い修復率を示したが、金属を含んだ系は効率的な修復が見られなかった。これらの結果により、ネットワークポリマーの水親和性や修復性は、ネットワーク形成のために用いた高分子鎖の親水性および構造だけではなく、架橋点同士の静電相互作用にも大きく影響を受けることを明らかにした。

第三章では、ビスナルジオール間の特異的な水素結合により架橋されたゴム材料の設計と特徴的な動的特性の研究結果を述べている。計算化学により、二つのビスナルジオール基は脂肪族アミド間の水素結合と同等な結合力を持っていることを示した。さらに、一つの結合モードを持つ高い方向性を有するアミド間の水素結合とは違い、ビスナルジオールの場合は同等な結合力を持つ多様な結合モードが確認された。このような特異的な水素結合を有するビスナルジオール含有ポリブタジエンは、化学架橋なしでも強い機械特性を保ちながら自己修復やリサイクルのような動的特性も兼ね備えていることが、引張試験、自己修復試験、またリサイクル試験により確認された。また、レオロジー分析によりポリマーの物性を時間スケールで評価した結果、材料は数十分程度の緩和時間を持っていることが確認された。ポリマーが持つ時間スケールを引張実験の時間スケール

ルと比較することで、数十分程度の緩和時間が室温で強い機械特性と高い動的特性を兼ね備えるための大事な因子であることを明らかにした。これは動的架橋点により形成されたネットワークポリマーが持つ緩和時間と様々な物性を関連付けた興味深い結果である。さらに、材料を時間概念で評価することが動的特性をコントロールする普遍的な設計因子であることを明らかにした結果でもある。

第四章は、本論文の結論であり、全体の研究を総括し、ビシナルジオールを有するバルクポリマーから期待されるさらなる可能性や設計方針を述べている。

以上のように、本論文では特徴的な動的特徴を示すビシナルジオール基を有するバルクポリマーを、二つの異なる設計戦略によって研究された内容を示している。これらの研究結果および期待されるメカニズムは、ポリマーに動的特性を付与し、さらに調節も可能にするための貴重な戦略を提供するものであると期待される。