

審査の結果の要旨

氏名 金彩薫

隣接する二つのヒドロキシ基を有するビスナルジオール構造は、核酸やポリフェノールのような様々な生体分子中に見られ、ジオール間の多重水素結合や pH 依存性を有する金属イオンとの動的共有結合など特徴的な相互作用を示す。これまで、ビスナルジオールのダイナミック特性を活かした数多くのポリマー材料が報告されて来たが、大半の研究例は水を多く含んだ機械的に弱いハイドロゲルであった。本論文では、ビス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、ビスナルジオール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関する研究が行われた。本論文は、四章で構成されている。

第一章は序論であり、本研究の背景としてビスナルジールとボロン酸から成る動的共有結合とビスナルジールのみから見られる水素結合について、その特徴と研究例が紹介した後、本論文の研究の意義が述べられている。

第二章では、様々な水環境で使用可能な自己修復性を有するバルクポリマーについての研究が述べられている。著者は水応答性を示すが疎水性であり、有機溶媒中で形成可能なテトラヘドラルボロネートエステルで架橋されたネットワークポリマーを合成した。本研究により、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が二つの節に分けて述べられている。第二章一節では、湿気による室温自己修復性について報告されている。ポリマーは様々な湿度条件下で高い機械強度を保ちながら自己修復特性を示しており、簡便な条件下でのリサイクルも可能であることが示されている。また、サイクリック引張実験を行うことで、動的架橋点同士の組み換えがこの材料の特異的な機械・動的特性のキーメカニズムであることが実験的に検証されている。第二章二節では、水中条件でのネットワーク構造の安定性や自己修復性についての研究が示されている。その特徴を明らかにするために、対照サンプルとして金属-ビスナルジオール錯体が架橋点として導入されたポリマーを合成し、材料の水中安定性とモルフォロジー特性を比較している。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明らかになっている。反面、金属錯体の場合は、静電相互作用による架橋点間の凝集により、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。水中修復性でも、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すが、金属を含んだ系は効率的な修復が見られていない。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、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が示唆されている。

第三章では、ビシ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が述べられている。著者はビシナルジオールをポリブタジエンにランダムに挿入した非常に単純な構造のポリマーが、室温で強い機械強度と高い修復性を兼ね備えていることを発見した。ビシナルジオール基導入量の異なるポリブタジエン及び、参照試料としてモノオール基を導入したポリブタジエンに対してレオロジー分析を行ったところ、室温で強い機械特性と高い動的特性を示したビシナルジオール基導入ポリブタジエンが、数十分程度と、水素結合による動的架橋ポリマーとして比較的長い緩和時間を持っていることを明らかにした。さらに、量子化学計算により、2つのビシナルジオール基が水素結合により形成する二量体には、複数の安定な結合モードがあることが確認されている。従来、強い水素結合とされてきたアミドの二量体などでは、熱力学的に安定な構造は一つに決まるのに対し、ビシナルジオールには多様な安定構造が存在する点で新奇性が非常に高い。著者はその結合の多様さから期待されるエントロピー効果に注目し、このエントロピー効果を緩和時間に関するポリマー材料のミクロな挙動と結びつけることにより、材料が有する特異的な機械および動的特性のメカニズムを解析している。

第四章では、本論文の研究結果が総括されており、結果から期待できるさらなる可能性や著者が思うネットワークポリマーに関する研究の志向点について述べられている。

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が示されている。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。