審 査 の 結 果 の 要 旨

氏　名　黄　鑫

共有結合で架橋されたポリマーネットワークには、力学特性において剛性と伸長性の両立が困難であるという本質的な課題が存在する。これを解決するための有効な方策として、共有結合より弱く可逆的な動的結合の導入が注目されている。これまで、様々な動的結合を用いた材料が報告されてきたが、主鎖構造やネットワーク構造の異なる系を対象としていること、および構造欠陥を含むランダムネットワークが用いられていることから、動的結合の微視的な特徴と材料の巨視的な力学特性の定量的な相関を抽出することは困難であった。本論文では、理想に近い構造を有する均一ポリマーネットワークを利用して、動的結合が組み込まれたポリマーネットワークの微視的な構造と巨視的な力学特性の相関解明に関する研究が行われた。

本論文は四章から構成されている。

第一章では、序論として本研究の背景および目的が述べられている。ポリマーネットワークの一般論に始まり、種々の動的結合の特徴、および動的結合により力学特性を向上した研究例を紹介したあと、微視的構造が巨視的物性に及ぼす影響が定量的に解明されていないという問題点を指摘している。そして、本研究における解決策として理想に近い構造を有するポリマーネットワークを紹介し、最後に研究目的を述べている。

第二章では、理想に近い構造を有するポリマーネットワークの簡便かつ汎用的な合成法の開発が述べられている。開発された手法では、まず原子移動ラジカル重合（ATRP）により単分散な星型ポリマーを合成したのち、末端のブロモ基とジチオールを塩基存在下で反応させることで、星型ポリマーの末端間結合により構築されたポリマーネットワークを得る。まず、代表的なビニルモノマーとして *n*-ブチルアクリレート（BA）が用いられた。レオロジー測定と小角X線散乱測定により、合成されたネットワークの構造均一性が確認された。さらに、構造均一性において重要なゲル化時間が塩基の強度および濃度を通じて幅広く調節可能であることが示された。モデル系として直鎖状ポリマーの結合反応を用いて、鍵となるブロモ基とチオール基の反応効率が比較的高いことも確

認している。PBA を用いた検証の後、手法の汎用性を示すために、モノマーとして 4-ヒドロキシブチルアクリレート（HBA）、メチルメタクリレート（MMA）、およびスチレン（S）を用いた実験も行われた。HBA は BA と同様の方法でネットワーク化できたのに対し、MMA と S では末端間反応の効率が低くネットワーク化できないことが分かった。これに対し、末端に短い BA セグメントを付与することで反応効率を改善し、これらのモノマーからもネットワークを構築可能であることが示された。

第三章では、結合エネルギー等が異なる種々の動的結合を導入した均一ネットワークの力学特性に関する研究が報告されている。ネットワークは第二章で開発された手法を用いて合成された。動的結合としては構造および結合エネルギーの異なるヒドロキシ基（OH）、ウレタン基（U）、カルボキシ基（COOH）が導入された。まず、引張試験によるネットワークの力学特性調査から、動的結合により剛性・強度が向上することが示された。また、サイクル試験から伸長中のエネルギー散逸およびその後の回復における動的結合の寄与が評価された。これらの力学特性変化のメカニズムを探るために、次に同じ動的結合が導入された未架橋の星型ポリマーのレオロジー測定が行われ、ラウスモデルを用いた解析によりポリマー鎖の運動性を表す摩擦係数が算出された。動的結合の存在による運動性の低下が定量的に確認された。さらに動的結合の分子レベルの特徴との関連付けを行うために、密度汎関数理論（DFT）計算により各動的結合ユニットの二量体の結合エネルギーが見積もられた。最後に、引張試験によるネットワークの巨視的な力学特性・レオロジー測定によるポリマー鎖の運動性・DFT 計算による結合エネルギーの相関データから得られる、普遍的知見がまとめられている。ポリマー鎖の摩擦係数は動的結合のエネルギーと正に相関しており、動的結合の数に比例した。そして巨視的な弾性率は摩擦係数に対し線形に増加しており、動的結合の存在がポリマー鎖の運動性を通じて材料の剛性を向上させていることが明らかになった。一方で、伸長時のエネルギー散逸および回復挙動は結合エネルギーおよび摩擦係数と必ずしも相関せず、動的結合の解離・再結合の速度論にも支配されていることが示唆された。

第四章は、結論として本論文で明らかになった主要な知見がまとめられ、それらから期待されるポリマーネットワーク研究の将来の展望が述べられている。

以上のように、本論文ではこれまで不明であった動的結合の微視的特徴とポリマーネットワークの巨視的物性の相関が初めて定量的に解明されている。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。