

審査の結果の要旨

氏名 柳沢 佑

水素結合は脂質やタンパク質、DNA など生体分子の高次構造、集合体構築に不可欠な非共有結合作用である。Lehn らによって超分子化学の概念が提唱されて以来、水素結合を用いた様々な（刺激応答性）機能性材料が報告されている。水素結合性分子の集合挙動は主として溶液系において理解が進められてきた。一方、高分子溶融物やゴム、ガラスなどバルク材料中における会合性分子の集合構造や動的性質は材料物性を決定づける重要な要素であるが、分子構造から予測することは未だ困難であり、構造・物性相関に関する知見の蓄積は重要な課題である。本論文は高分子材料研究においてほとんど利用されて来なかったチオ尿素に着目し、これをバルク材料中の水素結合性部位として用いることを提案したものであり、これにより得られた特異な材料物性とその分子論的理解に関する研究について述べられている。

第一章では、まず水素結合の一般的な性質や生体分子等の秩序構造の形成・動的性質における役割について紹介した上で、機能性高分子材料開発における水素結合利用の利点・課題について詳述している。さらに、これまでに報告されている水素結合を利用した機能性高分子材料を概念的に大別して解説すると共に、チオ尿素について、より一般的な水素結合性官能基と比較しながらその特異性について述べられている。

第二章では、チオ尿素を主鎖中に含む直鎖状高分子の合成とその自己修復性について述べており、ガラスのように固い材料でありながら室温で加熱することなく自己修復する材料の開発に成功している。高分子材料の自己修復現象は破断面における高分子鎖の拡散・絡み合い再形成を伴う。そのため、固さと自己修復能は一般に相反する性質でありこれらの両立は自己修復材料研究の中心的課題であった。著者は、チオ尿素とトリエチレングリコールの繰り返し構造を持つガラス転移温度(T_g)27 °C の非晶性ポリマーは室温 (21 °C) 下で加熱することなく自己修復することを見出している。類似の構造を持つ参照高分子のうち、チオ尿素とエーテルの繰り返し構造を持つ非晶性ポリマーは T_g 付近で自

己修復性を示す一方、チオ尿素を連結する構造が単純な炭化水素鎖の場合には T_g より高い温度であっても自己修復性を示さないことが確認されている。熱的性質（示差走査熱量測定、熱重量測定）・機械的性質（動的粘弾性測定、引張試験、クリープ試験、応力緩和試験）の検討から、固いのに加熱せずに自己修復する性質について著者は次のように結論している：“ある閾値以上の応力をかけないとほとんど変形しないが、応力が閾値を越えるとガラス状態を抜け出しポリマー鎖が流動しはじめ、その結果、破断面で高分子鎖の絡み合いが形成される”。またチオ尿素とそれを連結する構造の相溶性についてフローリーハギンス相互作用パラメーターに基いて考察すると共に、流動化に必要な見かけの活性化エネルギーを実験的に求め、先述した解釈の妥当性を分子構造と関連づけて議論している。

第三章では、チオ尿素基を含む重合性モノマーの合成とその水中接着剤への応用について述べている。水棲生物の分泌する水中接着性タンパク質中にはカテコール構造が多く見られる。学術研究における水中接着剤開発はほとんど例外なくこれに倣ったものである。しかしながら、実用に耐える接着強度、硬化時間、耐久性は未だ達成されていないため、新たな分子構造の探索は水中接着性材料開発における重要な課題となっていた。本章で著者が報告する水中接着材料は、2つのチオ尿素基がトリエチレングリコールで連結された構造であり、既知の材料と大きく異なっている。このモノマーは水に不溶でありながら、リン酸緩衝液中に浸潤させたガラス表面に対して優れた濡れ性を示すことが確認されている。このモノマーに対して光重合性開始剤を添加し、紫外光を照射するとわずか30秒以内に硬化することが見出されている。この材料の水中接着強度1.5 MPaは既報の値と比較しても最高値クラスであり、硬化時間わずか30秒でこのような高強度の接着を達成した例はこれまでに存在しないと著者は述べている。

以上、本論文において著者は、水素結合性官能基としてチオ尿素を含む新規材料を合成し、既知の材料では実現が困難であった固いの自己修復する性質や水中接着性を見出している。さらに類似の構造を持つ分子との比較から、その特性を実現するのに必要な要件を明らかにすることに成功している。これらの成果は、今後の水素結合性高分子材料研究に新たな指針・戦略を提供する意義深いものであり、当該分野の発展に大きく貢献するものであると考えられる。

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。