

論文審査の結果の要旨

氏名 猪野又 葵

本論文では、ポリロタキサン構造を有する環動高分子材料について、固体材料としての応用につながる知見を得ることを目的とした、固体状態での基礎物性の評価について報告されている。

本論文は5章から構成され、各章の概要は以下の通りである。

第1章ではまず、本研究で取り扱う環状オリゴ糖 α -シクロデキストリン (α -cyclodextrin, α -CD) と線状高分子ポリエチレングリコール (polyethylene glycol, PEG) からなるポリロタキサン (PR) について、基礎的な事項や先行研究を紹介している。続いて固体高分子の熱的性質及びダイナミクスについて解説し、本研究で粘弾性測定と誘電緩和測定を併用した意義について説明している。

第2章では、 α -CD 及び PEG からなる PR と、その数種類の誘導体について、固体状態での基本的な物性、すなわち構造及び熱物性・ダイナミクスを研究し、比較・検討を行っている。はじめに、未修飾 PR 及び4種類の誘導体の計5種類の試料について紹介されている。X線構造解析の結果、未修飾 PR では、CD が水素結合によりパッキングし主鎖に沿って並び、結晶性の筒型構造が形成されるのに対し、各種 PR 誘導体では著しく結晶性が低下するということが明らかとなった。また、CD 筒型構造の結晶化度が、PR 及び PR 誘導体の熱物性に大きく影響しているということも熱測定の結果から説明している。すなわち、結晶性の高い PR は熱的転移を示さないのに対し、PR 誘導体は高い割合で非晶部分を有しており、そのガラス転移様の挙動が、いずれの誘導体試料においても 30–50 °C の温度域に観測されるという結果を示している。また、粘弾性測定により未修飾 PR 及び各 PR 誘導体の高温域・低周波域のダイナミクスについて検討している。その結果、非晶性で CD 間の相関が弱い試料においては緩和挙動が見られ、CD の密度が異なる試料同士を比較すると、密度の高い系で緩和が高温域に観測されることが明らかとなった。筆者は、このモードの温度依存性が通常の高分子の主分散に類似したものであることを見出し、本モードは数個の PEG セグメントと複数個の CD の協同的なミクロブラウン運動であると結論している。さらに、誘電緩和測定によって低温域・高周波域の未修飾 PR 及び各 PR 誘導体のダイナミクスについて検討し、未修飾 PR 及び各 PR 誘導体の全ての試料に共通して1つの緩和モードが存在することを示した。同様の緩和モードは PEG 単独の場合にも観測され、PEG セグメント内の局所的な回転・屈曲運動による局所モード緩和であると説明されている。以上の実験結果から筆者は、PR 及び PR 誘導体における緩和は、PEG の局所運動に CD が追従し、緩和強度が増大したものであると結論している。

第3章では、ポリロタキサン (PR) への置換基導入による PR 誘導体の構築という概念を拡張し、液晶性置換基を付加することで、PR 誘導体の性質と高分子液晶の性質を併せ持った液晶性 PR を作製し、その構造と熱的挙動及びダイナミクスの評価を行っている。はじめに液晶及び高分子液晶の基礎的な概念について述べられている。続いて、酸クロライド反応による PR へのシアノビフェニル (cyanobiphenyl, CB) 側鎖の導入法について説明され、生成物の分子量や、液晶の導入率についての分析結果が示されている。偏光顕微鏡観察・熱測定・X線構造解析から、液晶性 PR が CB の光学的異方性とその配向に由来する複屈折性を持ち、120–130 °C の温度域で配向がランダムな状態に変化する液晶相-等方相転移を示すことが示されている。液晶性 PR のダイナミクス測定からは、第2章の PR

誘導体と共通の力学緩和及び低温域の局所モード緩和に加え、高温域での誘電緩和モードが存在することが明らかとなった。筆者は、本モードの活性化エネルギーが液晶相-等方相転移を境に著しく減少することから、本モードを側鎖の回転・配向に由来すると結論している。

第4章では、PRの環状分子間を線状高分子PPGにより架橋した2種類のマクロ架橋エラストマーについて、その力学特性と構造の関係を検討している。アセチル化PR誘導体を用いたエラストマーでは、PPGとの間に相分離構造が形成され、室温でガラス状態のPRドメインが系の応力を支えていることを、X線構造解析及び一軸伸長試験の結果から見出している。また、この試料は10倍以上の高い延伸率を示し、変形状態から力を取り除くと長時間を経て系のサイズや相分離構造が元に戻るということが明らかとなった。この結果から筆者は、ガラス状態のPR誘導体中における、CDのスライディングの可能性に言及している。一方で、ポリカプロラクトン化PR誘導体を用いた系では、系全体の相溶性が高く、PR誘導体のガラス転移温度が大きく低下することが見出された。相分離構造は観測されず、ゴム状ポリマーに典型的な力学特性を示すことから、室温ではほぼ均一なゴム状態をとっていると説明されている。

第5章では、本論文全体の結論が示されており、本研究を通して明らかとなった、固体PRの基礎物性についての総括と、固体材料としてのPRの応用への展望が述べられている。

以上のように本論文で著者は、 α -CD及びPEGからなるポリロタキサンの固体状態での基礎物性を解明し、また、PRの誘導体化や環状分子の架橋により結晶・ガラス・ゴム・液晶など様々な固体状態が形成されることを明らかにした。これら一連の研究成果は、固体高分子及びポリロタキサン・環動高分子材料の基礎、応用両面における研究に大きな進展をもたらすことが予想される。

本論文の内容において、第2章は宇野 万里恵、片岡 利介、酒井 康博、篠原 佑也、横山 英明、雨宮 慶幸、伊藤 耕三との共同研究、第2章は犬束 学、斎藤 豪、石橋 整、木戸脇 匡俊、酒井 康博、篠原 佑也、横山 英明、雨宮 慶幸、伊藤 耕三との共同研究、第4章は伊藤 美智子、ルスリム・クリスティアン、酒井 康博、篠原 佑也、横山 英明、雨宮 慶幸、伊藤 耕三との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行い解析したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。よって、本論文は博士(科学)の学位論文として合格と認められる。