

審査の結果の要旨

氏名 大矢延弘

本論文は、動的結合を有する結晶性ポリマーにおいて、結晶化と動的結合形成を制御することによって、高度な機能を持つ材料を構築することを目的に行った研究について述べている。動的結合とは、結合形成と解離を可逆にコントロールできる結合である。動的結合が組み込まれた材料は、その結合と解離によって様々な機能を発揮する。一方、結晶と非晶の領域を併せ持つ結晶性ポリマーの物性は、ポリマーの構造や種類の他に、結晶化度や結晶の構造、結晶の配向に依存している。結晶化は高分子の分子量や架橋構造に依存し、また鎖長延長や架橋は高次構造に依存するため、結晶化と動的結合形成を同時に制御することにより初めて、動的結合を有する結晶性ポリマーの高次構造と物性は一義的に決定され、高度な機能化が達成される。

第1章は序論であり、結晶性ポリマーの高次構造が物性に与える影響、動的結合を有するポリマーの特性、結晶性ポリマーに動的結合を導入することの意義について述べている。

第2章では、桂皮酸エステルの光二量化を利用した光誘起修復が可能な結晶性ポリマーについて報告している。桂皮酸エステルを末端に修飾したポリブチレンアジペートと4つの桂皮酸を有するリンカーの混合物に対して、ポリマーの融点以上に加熱しながら光照射して、桂皮酸エステルを光二量化させ、シクロブタン環で架橋されたネットワークポリマーを得た。このネットワークポリマーに衝撃を加えて破壊すると、シクロブタン環が開環して桂皮酸エステルが再生されるが、再び融点以上の温度で光を照射すると二量化が進行し、ネットワーク構造が回復することを明らかにした。つまり、光によって修復可能な高分子材料を得ることに成功した。

第3章では、室温で修復性を有する結晶性ポリマーについて報告している。動的結合を用いた修復材料は、切断された動的結合の再形成を修復機構としているため、従来、結晶相を有するポリマーの修復には融点以上の温度への加熱が必要であった。一方、結晶性ポリマーを機械的に切断した場合、切断面は摩

擦熱によって結晶化度が低下する場合がある。この結晶化度が低下した状態を長期的に維持できれば、バルク結晶性を保ちながら、室温で修復することが可能になると考えた。実際に、低熱量で融解し、かつ、結晶化速度のポリマーとして、低融点の結晶性ポリマーであるポリエチレンアジペートの両末端に、嵩高いリンカーを介して、4重水素結合性を有するウレイドピリミジンを導入した超分子ポリマーを設計、合成し、目論見通り室温で修復性を持つ材料であることを明らかにした。さらに、ポリエチレンアジペート鎖の中央に良好な結晶性を有するポリエチレンサクシネートを導入すると、ポリエチレンサクシネート鎖がハードセグメントを形成し、室温修復性を保持したままで機械的物性を格段に向上できることも明らかにした。

第4章では、ポリマーの結晶化と架橋反応を競合させることが、高次構造と物性に与える影響について、報告している。両末端をフランで修飾したポリ(ϵ -カプロラクトン)と3官能性マレイミドの化学量論比混合体を、様々な温度で保つことにより、結晶化と架橋速度が同時に制御し、高次構造(結晶のサイズ、結晶化度)や架橋構造の異なるネットワークポリマーを得た。この構造の違いはポリマーの力学特性に大きな影響を与え、硬く強い材料、硬く延性にも優れる材料、柔軟な材料など、様々な材料を同一のプレポリマーから作り分けることが可能であることを明らかにした。さらに、これらの各特性間は、熱的操作だけで変換可能であることも明らかにした。

第5章では、本論文のまとめについて述べている。

このように、本論文では動的結合を有する結晶性ポリマーに対して、結晶化と動的結合形成を制御すると、材料機能の高度化及び物性の精密化が行えることを示した。この成果は、動的結合を有するポリマーのみならず、ネットワークポリマー全般の材料設計に新たな視点をもたらすものであり、高分子材料化学上の意義が大きい。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。