



Title	Formation of Self-healing Supramolecular Materials Using Inclusion Complexes between Cyclodextrin and Hydrophobic Guest Groups
Author(s)	角田, 貴洋
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34046
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (角 田 貴 洋)

論文題名

Formation of Self-healing Supramolecular Materials Using Inclusion Complexes between Cyclodextrin and Hydrophobic Guest Groups
(シクロデキストリンと疎水性ゲスト分子の包接錯体を用いた自己修復性超分子材料の作製)

論文内容の要旨

非共有結合は、分子間の相互作用によって繋がれた結合であり、可逆性を有する。この結合の種類の内、シクロデキストリン (Cyclodextrin: CD) をホスト分子とした、ホスト-ゲスト相互作用を選択した。ホスト-ゲスト相互作用により形成された材料は、結合が可逆的である為、切断や破壊が生じて高い自己修復能の発現が期待される。本研究では、CDとゲスト分子 (Adamantyl: Ad) を用いて、非共有結合のみによるヒドロゲルの作製を試みた。形成されたヒドロゲルは、動的粘弾性測定や引張試験により自己修復性と機械的特性を調査した。超分子ヒドロゲルは、重合により材料が形成した。得られた材料は、以下 β CD-Adゲル(m, n) と略記する (m と n は、CD と Ad の組成比)。ホストとゲストの組成比が 0.1 mol% 以上においてゲル化が確認された。動的粘弾性測定により β CD-Ad ゲル(m, n) の弾性率を測定した。組成比の上昇に伴い、弾性率の上昇が確認された。ゲル化した材料は、貯蔵弾性率 (G') が損失粘弾性 (G'') より大きい値を示した。これらの結果より、作製した β CD-Ad ゲルはゲル構造を形成しており、架橋剤として働く包接錯体の数が増加することで、材料の強度が上昇したと考えられる。 β CD-Ad ゲル (7.6) は、切断面同士を接着させた場合に接着が確認された。加えて、接着面への阻害分子塗布により、接着が阻害された。この結果より、包接錯体の解離-再包接により切断-接着が発現したと考えられる。また、非切断面-非切断面、切断面-非切断面を接触させた場合、ゲルは再接着しない為、材料中のホスト分子、ゲスト分子は、包接錯体を形成した状態で安定に存在していると考えられる。破断試験により回復率を測定した結果、時間経過に伴い、初期材料応力まで回復する挙動が見られ、24 h 後にほぼ 100% まで回復する挙動が確認された。加えて、同様の手法で作製した β CD-Ad ゲル(0.3, 0.4) は、大きく延伸した。延伸後しばらく静置すると、ゴムの様に元の状態へ戻った。このような伸びを示す事から、材料の靱性を評価する為、引っ張り試験を行った。その結果、900% 以上の破断伸びを示し、組成比に応じて、破断伸びと破断応力の変化を確認した。この材料は、各種競争分子水溶液へ浸漬すると、破断応力が減少した。材料内に存在する、包接錯体による架橋の量が変わった為と考えられる。更に、一定応力で引張り、応力を徐荷すると、ひずみが 0% となる挙動を確認した。この様な反応が化学的に架橋下ゲルでは見られない為、包接錯体の特徴により得られたと考えられる。実用的な展開を目指し、ホスト分子、ゲスト分子の含んだプラスチック材料を作製した。ホスト分子を導入したプラスチック (β CD P) はゲスト分子を導入したプラスチック (Ad P) と水を添加することで強い接着力を示した。その接着体は 1 kg のダンベルを持ち上げる事が可能であった。また、ホスト分子とゲスト分子の両方を導入したプラスチック (β CD-Ad P) は破断後に水を添加することで、自己修復する挙動が見られた。一方、競争分子溶液を添加すると自己修復しなかった事より、包接錯体の切断と解離により発現したと考えられる。この自己修復率は、48 h で 88% の高い値を示した。自己修復材料へ新たな機能付与の試みとして、末端にゲスト分子を有する星型ポリマー (guestPEG) を用いた超分子材料の作製を試みた。作製した geuestPEG と β CD を導入したポリアクリルアミドの水溶液を混合することで、材料形成を試みた。しかしながら、ゲルは形成しない為、動的粘弾性測定を行った。その結果、包接錯体を形成する組み合わせで粘度の上昇が見られた。そこで、これまで作製してきた材料と同様の手法で作製した。結果、ゲルの形成が見られ、動的粘弾性測定により、 $G' > G''$ となりゲル形成を確認した。作製した材料は、自己修復性を有していた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (角 田 貴 洋)			
	(職)		氏 名
論文審査担当者	主 査	教授	原 田 明
	副 査	教授	井上正志
	副 査	准教授	金岡鐘局

論文審査の結果の要旨

非共有結合は、分子間の相互作用によって繋がれた結合であり、可逆性を有する。この結合の種類の内、シクロデキストリン (Cyclodextrin: CD) をホスト分子とした、ホスト-ゲスト相互作用を選択した。ホスト-ゲスト相互作用により形成された材料は、結合が可逆的である為、切断や破壊が生じても高い自己修復能の発現が期待される。本研究では、CD とゲスト分子 (Adamantyl: Ad) を用いて、非共有結合のみによるヒドロゲルの作製を試みた。形成されたヒドロゲルは、動的粘弾性測定や引張試験により自己修復性と機械的特性を調査した。超分子ヒドロゲルは、重合により材料が形成した。得られた材料は、以下 BCD-Ad ゲル(m, n) と略記する (m と n は、CD と Ad の組成比)。ホストとゲストの組成比が 0.1 mol% 以上においてゲル化が確認された。動的粘弾性測定により BCD-Ad ゲル(m, n) の弾性率を測定した。組成比の上昇に伴い、弾性率の上昇が確認された。ゲル化した材料は、貯蔵弾性率 (G') が損失粘弾性 (G'') より大きい値を示した。これらの結果より、作製した BCD-Ad ゲルはゲル構造を形成しており、架橋剤として働く包接錯体の数が増加することで、材料の強度が上昇したと考えられる。BCD-Ad ゲル (7, 6) は、切断面同士を接着させた場合に接着が確認された。加えて、接着面への阻害分子塗布により、接着が阻害された。この結果より、包接錯体の解離-再包接により切断-接着が発現したと考えられる。また、非切断面-非切断面、切断面-非切断面を接触させた場合、ゲルは再接着しない為、材料中のホスト分子、ゲスト分子は、包接錯体を形成した状態で安定に存在していると考えられる。破断試験により回復率を測定した結果、時間経過に伴い、初期材料応力まで回復する挙動が見られ、24 h 後にほぼ 100% まで回復する挙動が確認された。加えて、同様の手法で作製した BCD-Ad ゲル(0.3, 0.4) は、大きく延伸した。延伸後しばらく静置すると、ゴムの様に元の状態へ戻った。この様な伸びを示す事から、材料の靱性を評価する為、引っ張り試験を行った。その結果、900% 以上の破断伸びを示し、組成比に応じて、破断伸びと破断応力の変化を確認した。この材料は、各種競争分子水溶液へ浸漬すると、破断応力が減少した。材料内に存在する、包接錯体による架橋の量が増加した為と考えられる。更に、一定応力で引張り、応力を徐荷すると、ひずみが 0% となる挙動を確認した。この様な反応が化学的に架橋下ゲルでは見られない為、包接錯体の特徴により得られたと考えられる。実用的な展開を目指し、ホスト分子、ゲスト分子の含んだプラスチック材料を作製した。ホスト分子を導入したプラスチック (BCD P) はゲスト分子を導入したプラスチック (Ad P) と水を添加することで強い接着力を示した。その接着体は 1 kg のダンベルを持ち上げる事が可能であった。また、ホスト分子とゲスト分子の両方を導入したプラスチック (BCD-Ad P) は破断後に水を添加することで、自己修復する挙動が見られた。一方、競争分子溶液を添加すると自己修復しなかった事より、包接錯体の切断と解離により発現したと考えられる。この自己修復率は、48 h で 88% の高い値を示した。自己修復材料へ新たな機能付与の試みとして、末端にゲスト分子を有する星型ポリマー (guest PEG) を用いた超分子材料の作製を試みた。作製した guest PEG と BCD を導入したポリアクリルアミドの水溶液を混合することで、材料形成を試みた。その結果、ゲルの形成が見られ、動的粘弾性測定により、 $G' > G''$ となりゲル形成を確認した。作製した材料は、自己修復性を有していた。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値のあるものと認める。