

| | |
|--------------|--|
| Title | Molecular Rheology of Supramolecular Networks Formed by Temporary and Topological Crosslinks |
| Author(s) | 柏木, 優 |
| Citation | 大阪大学, 2021, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/82035 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (柏木 優)

論文題名

Molecular Rheology of Supramolecular Networks Formed by Temporary and Topological Crosslinks
(一時架橋およびトポロジカル架橋からなる超分子ネットワークの分子レオロジー)

論文内容の要旨

シクロデキストリン (CD) は、グルコピラノースユニットが α -1,4結合により連結することで形成される環状分子であり、親水性の表面と疎水性の空孔を有する。そのため、CDは他の疎水性分子をその空孔内に包接することで包接錯体を形成できる。CDとゲスト分子の間には選択的な分子間相互作用が働き、ホスト-ゲスト相互作用とも呼ばれる。こうしたホスト-ゲスト相互作用を利用した材料として、ホスト-ゲストゲルが挙げられる。ホスト-ゲストゲルでは、高分子鎖にCDとゲスト分子を導入することで、それらが解離と再結合を繰り返す一時架橋点として働き、超分子ネットワークを形成している。この一時架橋点が高負荷下でのエネルギー散逸に寄与すると考えられてきたが、高分子は階層的な分子ダイナミクスを示すため、ホスト-ゲスト相互作用が物性・分子ダイナミクスに及ぼす効果は、十分検討されていない。そこで本論文では、CDを通じて形成される一時架橋点または可動性架橋点からなる超分子ネットワークをモデル系としてホスト-ゲスト相互作用が分子ダイナミクスに与える影響をレオロジー、誘電分散、膨潤実験を用いて、総合的・俯瞰的に検討した。こうした観点に基づき本博士論文は作成され、以下に示す5つの章により構成されている。

第1章では、一般的に高分子ネットワーク材料とそれを利用する際に生じる問題点について述べるとともに、高分子ネットワークの力学的な脆弱性を解決するために開発されてきた種々の方法、さらに本論文で扱うCDを利用した超分子ネットワークについて説明している。

第2章では、 β CDとアダマンタン分子間のホスト-ゲスト相互作用からなる超分子ネットワークについて取り上げている。線形粘弾性測定と膨潤挙動からそのダイナミクスと構造を評価し、ホスト-ゲスト相互作用とネットワーク形成の関係について述べている。膨潤実験から、何らかの永久架橋点が存在しなければならないことを指摘し、本実験系が単純な一時架橋ネットワークではなく、からみ合い網目に少数のホスト-ゲスト相互作用による一時架橋点と、分子デザインにはないロタキサン構造に由来する可動性永久架橋点が存在することを、初めて明らかにしている。また可動性の永久架橋点の存在はNMR測定からも確認されている。さらにSticky Reptationモデルに基づく解析からホスト-ゲスト架橋点の寿命を初めて推定した。

第3章では、第2章で存在が明らかになった可動性永久架橋点を積極期に利用した系について検討している。系としては、CDに高分子鎖が貫入したトポロジカルな可動性架橋点を持つ超分子ネットワークを選び、CDが軸方向に沿った巨大な電気双極子を持つ分子であることに着目し、誘電緩和測定と粘弾性測定による評価を行っている。その結果、可動性架橋点が2つの時間域でダイナミクスを変化させることを明らかにした。可動性架橋点は、セグメント緩和よりも3桁程度遅い周波数域で高分子鎖に沿ってスライド運動するとともに、終端緩和領域では可動性架橋点は、よりスケールの大きいスライド運動を行うが、他の架橋点に運動を制限され、トラップされた永久架橋点としても働くことを明らかにした。CDによる分子ダイナミクスによる階層的な効果は、本研究で初めて明らかにされた。

第4章では、可動性架橋点がネットワークの強靱化に果たす役割を調べるために、一軸伸長大変形試験による可動性架橋点による超分子ネットワークの非線形粘弾性を検討している。BKZモデルに基づくひずみエネルギー密度関数を用い、ひずみ依存性を新たに導入することでモデル方程式を構築し、実験データの再現に成功している。そこから得られる各パラメーターについてさらなる検討を行った。その結果、可動性架橋点のスライド運動がネットワークを構成する高分子鎖の伸び切りを防ぎ、材料としての強靱化の一因を果たすことを明らかにした。

最後に、第5章ではここまで得られた主要な結果についてまとめており、本論文の総括を述べている。

論文審査の結果の要旨及び担当者

| | | |
|---------------|-----|----------|
| 氏 名 (柏 木 優) | | |
| 論文審査担当者 | (職) | 氏 名 |
| | 主 査 | 教授 井上 正志 |
| | 副 査 | 教授 佐藤 尚弘 |
| | 副 査 | 教授 高島 義徳 |
| | 副 査 | 准教授 浦川 理 |

論文審査の結果の要旨

超分子が示す分子認識、選択性、可逆的なホストゲスト (HG) 相互作用を高分子に活用して、高靱性、自己修復性、選択接着性などの新たな機能性を付与する試みとして、超分子ポリマーに関心が寄せられている。これまでに種々の材料が提案されてきたが、その物性発現の分子論的な理解は不十分であった。これは、高分子は階層的な分子ダイナミクスを示すため、マルチスケールで検討する必要があるためである。そこで本論文では、CD を通じて形成される超分子ネットワークをモデル系として、HG 相互作用が分子ダイナミクスに与える影響を、レオロジー、誘電分散、膨潤実験を用いて総合的に検討している。論文は、以下に示す 5 章により構成されている。

第 1 章では、一般的に高分子ネットワーク材料とそれを利用する際に生じる問題点について述べるとともに、高分子ネットワークの力学的な脆弱性を解決するために開発されている種々の方法、さらに本論文で扱う CD を利用した超分子ネットワークについて説明している。

第 2 章では、 β CD とアダマンタン分子間の HG 相互作用からなる超分子ネットワークについて取り上げている。線形粘弾性測定と膨潤挙動からそのダイナミクスと構造を評価し、HG 相互作用とネットワーク形成の関係について述べている。膨潤実験から、何らかの永久架橋点が存在しなければならないことを指摘し、本実験系が単純な動的架橋網目ではなく、からみ合い網目に HG 相互作用による少数の一時架橋と、想定外のロタキサン構造の由来の可動性永久架橋点が存在する系であることを、世界で初めて明らかにしている。さらに Sticky Reptation モデルに基づく解析から、HG 架橋点の寿命を、初めて推定した。

第 3 章では、第 2 章で存在が明らかになった可動性永久架橋点を積極的に利用した系について検討している。CD に高分子鎖が貫入したトポロジカルな可動性架橋点を持つ超分子ネットワークを選び、CD が軸方向に沿った巨大な電気双極子を持つ分子であることに着目し、誘電緩和測定と粘弾性測定による評価を行っている。その結果、可動性架橋点が 2 つの時間領域で分子ダイナミクスを変化させることを明らかにした。速い時間域では、可動性架橋点は、セグメント緩和よりも 3 桁程度遅い周波数域で高分子鎖に沿ってスライド運動するとともに、終端緩和領域では、よりスケールの大きいスライド運動を行うが、他の架橋点に運動を制限されるためトラップされた永久架橋点としても働くことを明らかにした。CD による分子ダイナミクスによる階層的な効果の解明は、本研究で初めて達成されたものである。

第 4 章では、可動性架橋点がネットワークの強靱化に果たす役割を調べるために、一軸伸長大変形試験による可動性架橋点による超分子ネットワークの非線形粘弾性を検討している。BKZ モデルに基づくひずみエネルギー密度関数を用い、ひずみ依存性を新たに導入することでモデル方程式を構築し、実験データの再現に成功している。そこから得られる各パラメーターについてさらなる検討を行った。その結果、可動性架橋点のスライド運動がネットワークを構成する高分子鎖の伸び切りを防ぎ、材料としての強靱化の一因を果たすことを明らかにした。

第 5 章ではここまで得られた主要な結果についてまとめており、本論文の総括を述べている。

以上の成果は、HG 相互作用が分子ダイナミクスに与える影響を、俯瞰的総合的に初めて明らかにしたものである。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。