

Title	Material design and process for functional polymeric materials with host-guest interaction
Author(s)	朴, 峻秀
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82036
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (朴 峻秀)

論文題名

Material design and process for functional polymeric materials with host-guest interaction
(ホスト-ゲスト相互作用を有する機能性高分子材料の材料設計と加工法)

論文内容の要旨

【序論】

シクロデキストリン (CD) のホスト-ゲスト相互作用を高分子材料に取り入れることにより、高分子材料を機能化することができる。本論文はCDを用いたホスト-ゲスト相互作用を利用した高分子材料の材料設計から実際の材料作製までを行い、各材料設計における注意点や特徴などを明らかにしている。

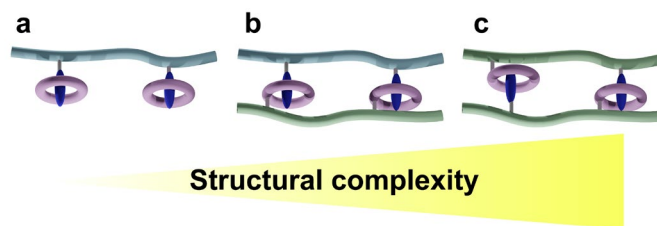


図1.材料設計の複雑さの順で並べた本論文で検討する材料設計。

【アセチル化CD添加によるポリスチレンの強靱化】

最も簡単な系の図1aでは、ポリスチレン (PS) とアセチル化CDを複合化してPSの強靱化を達成した。3~4重量%のアセチル化CDの添加によりPSの強靱性が約4倍も向上した。アセチル化 β CD (Ac β CD) を添加した場合は弾性率の上昇なく強靱性のみが向上した。それに対してアセチル化 γ CD (Ac γ CD) を添加した場合は、強靱性の増加と共に弾性率も増加した。小角X線散乱法 (SAXS) の結果によればPSとアセチル化CDは相溶できないため、アセチル化CDはPS中でドメインを形成する。また、走査型電子顕微鏡からもアセチル化CDの添加による μ mスケールのドメイン形成を確認した。破壊された試験片を観察すると、形成されたドメインとPSの界面の剥離が起こることから界面でのホスト-ゲスト相互作用によって強靱化されると考えられる。よって界面の面積が最大になるとき、最も高い強靱性を示すと考えられる。

【遊星型ボールミル混合による機能性高分子材料の作製】

ポリエチルアクリレートを主鎖としてAc β CDを側鎖に有するホストポリマーとアダマンタン (Ad) を側鎖に有するゲストポリマーをそれぞれ合成して図1bの材料設計を作製した。その際、混合方法によって力学特性が異なることを明らかにした。動的粘弾性測定 (DMA) 結果、混合力の弱いキャスト法の場合は約10秒程度の緩和時間を示し、ボールミル法で混合した材料は約1秒と10倍も異なる緩和時間を持った。示差走査熱量測定 (DSC) や共焦点レーザー顕微鏡から混合力が強い程高分子鎖の凝集体が減少し良く混ざっていると考えられる。また、SAXSから混合力の強い程、内部構造の回復性が高かったことから、混合力が強い程、凝集体が解れ高分子鎖の運動性が高く変形時のホスト-ゲスト相互作用の組み換えが容易に起こり、より強靱な材料となると考えられる。ボールミル法で混合した材料は高い分子運動性に由来する自己修復性とリサイクル特性も示した。

【遊星型ボールミル処理による高分子材料の強靱化】

Ac β CDモノマーとAdモノマーをエチルアクリレート中で同時に重合することにより図1cの材料設計通りの材料を作製した。得られた高分子材料をボールミル処理することにより、強靱性は約3倍向上した。前章で重合後には高分子鎖同士の凝集体等があることを明らかにした。凝集体の存在はホスト-ゲスト相互作用を妨げ本来材料が有するはずの力学特性を制限すると考えられる。DMAやDSC、SAXSより、ボールミル処理により緩和成分が増えることと自由体積が減り、より簡単な構造となって可逆性の高い内部構造となることを明らかにした。

本研究はより材料設計学の土台は確立できた。特に、産業界へ展開性も考慮しており学術に留まらず社会にも貢献できると期待できる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (朴 峻 秀)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 高島 義徳
	副 査	教授 井上 正志
	副 査	教授 山口 浩靖
	副 査	特任教授 原田 明

論文審査の結果の要旨

学位申請者は、「Material design and process for functional polymeric materials with host-guest interaction (ホスト-ゲスト相互作用を有する機能性高分子材料の材料設計と加工法)」を題名とする博士論文を提出した。本論文は、高分子材料とシクロデキストリン (CD) の分子認識を利用する超分子科学を組み合わせた材料設計に着目した。今まで高分子材料と超分子科学を組み合わせた論文は数多く報告されているが、系統的に設計学とした見方はあまりされていなかった。本論文は複数の評価方法を通じて簡単な設計から複雑な設計まで実際に材料作製しながら、超分子科学を活用できる高分子材料設計方針を明らかにしている。

2章ではポリスチレン (PS) に適量のアセチル化 CD を添加するだけで、材料の強靱性が約 4 倍も増加したことを報告した。引張試験、小角 X 線散乱法、走査型電子顕微鏡観察の用いた異なる観点の分析を通じて、PS 相とアセチル化 CD と PS の混合相への相分離構造が強靱化につながることを明らかにした。本報告は、簡単かつ安価に超分子科学の産業界へ普及できる意義もある。

高分子材料を混合して CD の超分子科学を活用する材料作製は多く報告されているが、低い強靱性が課題であった。3章では高分子材料同士を混合の際に適切な工程を選択すると、高分子鎖の運動性の増加により強靱性の向上だけでなく自己修復性や再利用といった機能性も発現できることを明らかにしている。本章では、引張試験、動的粘弾性測定、示差走査熱量測定、熱重量分析、共焦点レーザー顕微鏡観察、小角 X 線散乱法等の多様な分析より、上記事実を学術的に説明している。高分子材料の混合は産業界で活用しやすい手法であるため、本報告は超分子科学を用いる高分子材料を産業界へ展開できる架け橋になると期待できる。

4章では、塊重合により得られた高分子材料を後処理することにより更なる強靱化を達成した。適切な工程で後処理することにより、材料の強靱性が約 3 倍増加し、市販のシリコンゴムやブチルゴムと同等あるいはそれ以上の力学特性を示した。引張試験、動的粘弾性測定、示差走査熱量測定、小角 X 線散乱法の結果に基づいて強靱化機構を提案している。また、得られた材料を導電剤と複合化することによってデバイス化も試みている。材料設計だけでなく複合化による機能化への試みは今後の材料設計時、機能化の可能性を広げる意義がある。

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。