



Title	Design of polymer knitting with movable crosslinks and investigation of their mechanical property
Author(s)	河合, 優作
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/96412
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

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 (河 合 優 作)

論文題名

Design of polymer knitting with movable crosslinks and investigation of their mechanical property
(可動性架橋を用いたポリマーニットイングの設計とその力学特性調査)

論文内容の要旨

【Chapter 1: 序論】

高分子材料の強靱化は材料の寿命を延ばし、廃棄物の削減に貢献するため広く研究されている。高分子の強靱化として2つのアプローチが挙げられる。1つ目は2種類以上の高分子を複合化させる方法で、それぞれのポリマーの利点を材料中に取り入れることができる。しかし、異なる高分子同士は混合しにくく、混合させようとしてもそれぞれの相に分離してしまう。この相分離は材料の力学特性を低下させるためその制御が課題になっている。2つ目は架橋を導入する方法である。なかでも可動性架橋は架橋点に環状分子を用いることで応力印加時に架橋点をスライドさせることで応力の分散が引き起こされ、強靱な材料作製が可能になる。そこで本論文では可動性架橋を有する高分子ネットワークに着目し、その網目に異種の可動性架橋ネットワークを編み込むことで相分離の制御を目標にしたポリマーニットイングを設計し、その力学特性調査を行った。

【Chapter 2: 可動性架橋を用いた異種高分子混合ニットイング材料の作製と力学特性調査】¹

環状分子であるシクロデキストリン(CD)モノマーとアクリレートモノマーを重合して得られた可動性架橋ネットワーク(single movable cross-network: SC)材料に対して、CDモノマーが溶解したジメチルアクリルアミドモノマーで膨潤させ重合することで異種ポリマー混合(dual movable cross-network: DC)材料を作製した。得られたDC材料を引張試験で評価すると非常に高いタフネスを有していた。また、小角X線散乱(SAXS)からナノメートルオーダーの非常に小さな相分離構造を有していることが分かった。

【Chapter 3: ニットイング材料とガラス高分子の複合化と変形機構調査】²

DCエラストマーに対して室温ではガラス状態を示すポリマーを編み込むことでDC with penetrating polymers(DCP)材料を作製した。DCP材料は非常に高いタフネスとヤング率を示した。DCP材料がどのような機構で変形しているかを調査するために延伸中のDCP材料に対してSAXS測定を行った。その結果、DCP材料はSAXSでも観測できないひじょうに小さな相分離構造によって多段階の変形をしており、それにより強靱化がされていることが示唆された。

【Chapter 4: 異種混合高分子中の水和状態と力学特性の間の相関関係】

水環境下での高分子材料の使用は盛んに行われている。水には高分子との相互作用によって分類がされる。なかでも中間水と呼ばれる緩やかに高分子と相互作用する水は材料特性に影響を与えることが知られている。DCエラストマーに対して水を含ませることで材料中に存在する水の状態を同定し、各水の力学特性における影響を調査した。その結果、中間水を多く含む材料が最も高いタフネスとヤング率を示した。中間水は高分子間を架橋する役割を果たしていると考えられ、水の状態と力学特性を関連付けることに成功した。

【参考文献】

1. Kawai, Y.; Park, J.; Ishii, Y.; Urakawa, O.; Murayama, S.; Ikura, R.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Inoue, T.; Washizu, H.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *NPG Asia Mater.* **2022**, *14*, 32.
2. Kawai, Y.; Park, J.; Murayama, S.; Ikura, R.; Osaki, M.; Konishi, T.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *Macromolecules* **2023**, *56*, 4503–4512.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （ 河 合 優 作 ）		
	(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	教授 寺尾 憲

論文審査の結果の要旨

学位申請者は「Design of polymer knitting with movable crosslinks and investigation of their mechanical property（可動性架橋を用いたポリマーニッティングの設計とその力学特性調査）」を題名とする博士論文を提出しました。本論文は、シクロデキストリン（CD）を貫通した主鎖から成る可動性架橋を用いて異種高分子混合材料の設計に着目しました。可動性架橋ネットワーク（Single movable cross-network: SC）に対して異なる主鎖を持つ可動性架橋ネットワークを編み込むことによるポリマーニッティングに関する研究成果を記載しました。

2 章では、SCを用いた異種ポリマー混合材料の作製及びその力学物性を報告した。アクリレートからなる SC エラストマーに対してジメチルアクリルアミドと CD モノマーの混合溶液を膨潤させ、重合することで異種ポリマー混合(dual movable cross-network: DC)材料を作製しました。引張試験を通して、DC エラストマーは高い強靱性と硬さを両立しました。更にポリマーの混合比によって強靱性のコントロールが可能であることが分かりました。加えて小角 X 線散乱法と示差走査熱量測定によって得られた強靱な DC エラストマーはナノメートルスケールの相分離由来の周期構造を有していました。この小さなスケールの相分離が動的粘弾性測定で観測された連続的な緩和の原因になり、その緩和が靱性の向上を付与したと考察しました。

3 章では、DC エラストマーに室温でガラス状態を示す直鎖ポリマーを加えることで DC with penetrating polymers (DCP) 材料を開発しました。DCP エラストマーは DC エラストマーよりも飛躍的に力学強度が向上しました。小角 X 線散乱法と示差走査熱量測定では比較的均一な内部構造を示しましたが、動的粘弾性の周波数依存性を調査すると材料の線形領域の変形に不均一性を持っていることが明らかになりました。そこで延伸過程における構造変化をたらえるために引張試験下での小角 X 線散乱測定を行いました。これにより DCP 材料は複数の変形段階を持つことが明らかになり、それによる応力分散が強靱性に寄与していることが明らかになりました。

4 章では、DC エラストマーに対して低分子である水を加えたことによる引張特性の違いを議論しました。組成の異なる DC エラストマーにおいて水で満膨潤させ、引張試験を行うと、ある割合で強靱性やヤング率の値がピークを示しました。最も力学強度の優れた材料に対して赤外分光測定を行うと、他の組成では見られない水素結合形成を持ちました。また、示差走査熱量測定により材料中の水の状態を決定したところ、中間水と呼ばれる高分子と緩く相互作用を持つ水が多いほどヤング率が高くなりました。以上の結果から中間水が高分子間を結ぶブリッジとしての役割を持つことを考察しました。本章では高分子材料における水の役割について解明し、水環境下で使用する材料における強靱化の指針を示したという点で大きな意義があります。

このように、本論文では新しい可動性架橋を用いた異種ポリマー混合の設計手法を提案し、高分子材料の力学物性向上とその機構を解明しました。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ます。