

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	動的共有結合化学に基づく機能性ポリマー/シリカコンポジットの創製
Title(English)	
著者(和文)	小菅孝浩
Author(English)	Takahiro Kosuge
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11152号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,高田 十志和,石曾根 隆,古屋 秀峰,斎藤 礼子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11152号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

平成 30 年度 博士論文

論文題目：動的共有結合化学に基づく機能性ポリマー/シリカコンポジットの創製

東京工業大学 物質理工学院応用化学系 応用化学コース

小菅 孝浩

論文要約

本論文は、結合組み換え反応を起こす「動的共有結合ユニット」としての性質と、力学的刺激により青色を呈する「メカノフォアクロモフォア」としての両方の性質を有するジアリールビベンゾフラノン (DABBF) に基づく、機能性ポリマー/シリカコンポジットの創製に関する研究をまとめたものである。

第 1 章では、ゾル-ゲル法を用いたポリマー/シリカコンポジット材料、可逆的結合に基づく機能性高分子材料、高分子メカノケミストリーに基づく力学応答性材料、DABBF を利用した機能性材料について述べた後、本研究の目的・意義、及び概要を記した。

第 2 章では、DABBF をポリマードメイン中、シリカドメイン中に有するポリマー/シリカコンポジットを系統的に合成し、DABBF の結合組み換え反応性と、架橋高分子の一次構造との相関について調査した。DABBF を運動性が高いポリマードメイン中に有するコンポジットは、加熱によって DABBF の結合組み換え反応が起こり、可塑性を示した。運動性が低いシリカドメイン中に DABBF を有するコンポジットは、密度の高い架橋構造により結合組み換え反応が阻害され、可塑性を示さなかった。以上より、DABBF を運動性の高いドメインに導入することで、DABBF の結合組み換え反応に基づく構造再編成機能が発現することを明らかにした。

第 3 章では、運動性が制限されたシリカネットワーク中での DABBF の力学応答性を評価した。二官能性 DABBF アルコキシシラン誘導体をゾル-ゲル反応により架橋させることで、DABBF を有する剛直なシリカネットワークを合成した。このサンプルはすり潰しにより顕著な青色を呈し、高い DABBF の解離率を示した。さらに、四官能性 DABBF アルコキシシラン誘導体から合成した高い架橋密度を有するサンプルは、より高い解離率を示した。この結果から、DABBF は架橋構造により効率的に力学的刺激を受けることがわかった。また、シリカネットワーク中では、DABBF の解離種であるアリールベンゾフラノン (ABF) ラジカルの運動性が制限されることで、解離種同士の再結合が抑制され、見かけ上の力学応答性も向上していることがわかった。

第 4 章では、二官能性 DABBF アルコキシシラン誘導体と両末端にアルコキシシリル基を有するポリ (アクリル酸ブチル) から、ゾル-ゲル法によりメカノクロミックポリマー/シリカコンポジット

トエラストマーを合成し、その物性発現メカニズムを調査した。電子スピン共鳴 (ESR) から、ポリマードメインとシリカドメインの界面近傍に存在する DABBF が、力学的刺激により選択的に切断されていることが明らかとなった。

第 5 章では、メカノクロミック特性が運動性の影響を受けやすい DABBF と、運動性の影響を受けにくいナフトピラン (NP) の二種の性質の異なるメカノクロモフォアを用いた、マルチカラーメカノクロミック材料の創製とその評価を行った。ゾル-ゲル法により、ポリマー/シリカ界面に DABBF、ポリマードメインに NP を有するポリマー/シリカコンポジットを合成した。得られたサンプルを弱い力で練ると、DABBF が開裂して生じた ABF ラジカル由来の青色を呈し、更に強い力を加えて練ると ABF ラジカル由来の青色と NP が異性化して生じたメロシアニン (MC) 由来のオレンジ色が混合した緑色を呈した。計算化学による評価では、DABBF と NP の力学応答性に大きな違いはなかったことから、ポリマー/シリカ界面部分の方が力学的刺激を受けやすく、先に DABBF が活性化され、より強い力を加えることで、NP が活性化されたことが示唆された。また、緑色に変化したサンプルに溶媒を加えて膨潤させると、青色成分の ABF ラジカルのみが再結合して退色することにより、サンプルはオレンジ色に変化した。さらに、緑色に変化したサンプルを可視光下で静置すると、サンプルは青色に変化した。これは界面の運動性の低い ABF ラジカルの再結合が遅くなっており、ポリマードメイン中の MC が先に退色したためである。以上より、合成したポリマー/シリカコンポジットは、力学的刺激の強度、溶媒の添加、経過時間に応じて複数の色変化を示した。

第 6 章では、自己修復性とメカノクロミック特性を併せもつポリマー/シリカナノハイブリッドの創製を行った。二官能性 DABBF アルコキシシラン誘導体と DABBF 含有架橋ポリウレタンを混合して、DABBF の組み換え反応を行いながらゾル-ゲル反応を行うことで、シリカ成分が nm オーダーで均一に分散したナノハイブリッドを合成した。得られたハイブリッドはシリカ成分が均一に分散したことにより、複合化前の架橋ポリウレタンと比較して力学物性が大きく向上し、加えて引張により青色を呈した。さらに、少量の溶媒に膨潤させることで自己修復性を示し、修復後のサンプルはオリジナルと同様の力学物性、メカノクロミック特性を示した。ESR 測定の結果から、ポリマードメイン中の運動性の高い DABBF が結合組み換え反応によって自己修復性を発現し、ポリマードメインとシリカドメインの中間の運動性を有する界面の DABBF が力学的刺激により選択的に切断され、メカノクロミック特性を発現していることが明らかとなった。

第 7 章では、本論文の内容について総括した。

以上のように、本研究では DABBF の動的共有結合的な性質と力学応答性を利用した、機能性ポリマー/シリカコンポジットの創製を行った。その結果、DABBF を運動性が高いポリマードメイン中に導入すると構造再編成機能が発現し、運動性が制限されたポリマー/シリカ界面に導入すること

でメカノクロミック特性が発現することを見出した。さらに、これらの知見を活かし、複数の色彩変化を示すマルチカラーメカノクロミック材料、自己修復性とメカノクロミック特性を併せもつ材料の創製にも成功した。

最後に本研究が、今後の科学の発展に貢献することと、さらなる自己修復性や力学応答性を有する機能性高分子材料、コンポジット材料の発展と実用化に寄与すること、さらには新たな機能性を有する新規材料の創製につながることを切に願う。