

論文内容の要旨

博士論文題目 Studies on topological effects of comb polyurethanes

櫛型ポリウレタンにおけるトポロジー効果に関する研究

氏 名 青木 大亮

(論文内容の要旨)

高分子鎖のトポロジーは無限大の組み合わせをもちながら、高分子材料の機能ならびに物性に密接に関わっている。櫛型ポリマーは主鎖に複数の側鎖が導入されたトポロジーであり、側鎖同士の排除体積効果から太さを伴うみみず鎖モデルに近似することができる。また、側鎖の長さや側鎖間隔の組み合わせによって絡み合いの希釈効果や歪み硬化現象などの多様なトポロジー効果を与える。本学位論文では、強い凝集性をもつポリウレタンと櫛型トポロジーの組み合わせに着目し、水素結合性の主鎖ならびに柔軟な側鎖からなる櫛型ポリウレタンにおける新しいトポロジー効果の実証を目的としている。そのため、様々なトポロジーによる物性変化について検討し、櫛型ポリウレタンが新しいトポロジー効果を生み出す分子構造であることを示した。

本学位論文は、第1章から第5章で構成されており、第1章ではこれまでのトポロジー効果に関する研究背景の概観を示すとともに本研究の目的とその意義を明らかにしている。

第2章では、櫛型ポリウレタン樹脂の力学特性のトポロジー効果に関して論じられている。特にリニア状ポリウレタンに対する櫛型ポリウレタンの高強度化現象をはじめて見出し、トポロジー異性体を用いたレオロジー特性による高強度化メカニズムを提唱した。

第3章では、櫛型ポリウレタン樹脂のレオロジー特性ならびに力学特性の構造パラメータ依存性に関して論じられている。特に櫛型ポリウレタンにおける側鎖の長さや側鎖間隔の組み合わせによるレオロジー特性は、これまでに体系化されていた理論とは異なる相関をもつことが明らかとされた。

第4章では、水溶液中での櫛型ポリウレタンの感熱応答性ならびにハイドロゲルの力学特性に対するトポロジー効果に関して論じられている。特にこれまでのポリウレタンの鈍感な感熱応答性を改善するとともに、ポリウレタンハイドロゲルのタフネスを大幅に向上させるネットワークトポロジーの改質手法を提案した。

第5章では、本論文の総括が示されている。本論文で実証した櫛型ポリウレタンはこれまでにない新しいトポロジー効果を示し、今後のトポロジーによる分子設計を拡張した成果となると考えられる。

(論文審査結果の要旨)

高分子鎖のトポロジー効果に基づく分子設計技術は、線状高分子では達成できない新しい高分子材料特性を見出すために重要である。青木大亮氏は、水素結合性の主鎖ならびに柔軟な側鎖の競合からなる櫛型ポリウレタンによるトポロジー効果に関する研究を提出した。本論文では、櫛型ポリウレタンのバルク材料中ならびに水溶液中で見出されたトポロジー効果に関してまとめられている。本論文の主要な結果は以下の通りである。

1. ポリウレタン樹脂の力学特性において櫛型トポロジーが線状トポロジーよりも特異的に高い力学強度を示すことを見出した。主鎖に4,4'メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)ならびに側鎖にユニット数の異なるオリゴエチレングリコールによって構成された櫛型ポリウレタン樹脂は、線状ポリウレタンの破断強度(14 MPa)よりも高い46MPaもの破断強度を示した。さらに、このトポロジーによる高強度化現象を厳密に検証するために、櫛型と線状が互いに同じモノマー分子量のトポロジー異性体となるように櫛型ポリウレタンを設計した。この系においても、対応する線状ポリウレタン (21 MPa) よりも高い破断強度 (34 MPa) を示し、トポロジーによる高強度化現象を初めて立証した。

2. 上述の櫛型ポリウレタン樹脂の特異な力学特性のメカニズムは、側鎖の長さならびに側鎖の間隔の長さからなる構造パラメータによるレオロジー特性によって見出された。通常の櫛型ポリマーの絡み合いは主鎖と側鎖の体積分率によるパラメータ ϕ の3乗に応じて希釈されるが、櫛型ポリウレタンの場合は1乗であった。通常の櫛型ポリマーでは困難な主鎖同士の接近がウレタン結合の水素結合によって許容され、長い側鎖であっても絡み合いを維持することができる特異なレオロジー特性を初めて立証した。

3. 水溶液中において、櫛型ポリウレタンが線状ポリウレタンよりも敏感に温度応答することを見出した。主鎖にヘキサメチレンジイソシアネートならびに側鎖に3ユニットのオリゴエチレングリコールからなる櫛型ポリウレタンは、同じ成分からなる線状ポリウレタンの水溶液中の温度応答が30°C以上の広い範囲で鈍感に起こることに対して、5~10°C程度と敏感な温度応答を示した。さらに、この櫛型トポロジーをネットワーク化させることで、温度応答が敏感かつ高いタフネスを両立したポリウレタンハイドロゲルの創出に初めて成功した。

以上、本論文では櫛型ポリウレタンの相互作用の競合による分子設計に基づくバルク材料中ならびに水溶液中のトポロジー効果をまとめている。学術的にも大きな意義があり、審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認めた。