

氏名（本籍）	菅根 海人（千葉県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 250 号
学位授与の日付	令和 4 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Diels-Alder 反応とホスト-ゲスト相互作用を用いた自己修復性ポリマーネットワークの作製と物性
論文審査委員	(主査) 教授 柴田 充弘 (副査) 教授 小浦 節子 教授 筑紫 格 教授 寺本 直純 教授 柴田 裕史

学位論文の要旨

Diels-Alder 反応とホスト-ゲスト相互作用を用いた自己修復性ポリマーネットワークの作製と物性

本論文は、フランとマレイミドの Diels-Alder 反応または β -シクロデキストリンとアダマンタンのホスト-ゲスト相互作用を用いた自己修復性ポリマーネットワークの作製および熱・力学物性、自己修復性の調査について記述したものであり 4 章で構成される。

物理的な損傷や亀裂を修復し材料の寿命を延ばすことが期待される自己修復性ポリマーが注目されている。自己修復を行うメカニズムには Diels-Alder (DA) 反応などの動的共有結合やホスト-ゲスト相互作用などの非共有相互作用が利用されている。動的共有結合を用いた自己修復は熱や光などの外部刺激によって起こり、フランとマレイミドの熱可逆的な DA 反応が自己修復性ポリマーに利用されている。DA 反応を用いた自己修復性ポリマーにおいて、高い温度で逆反応である retro-DA (rDA) 反応が起こるため、架橋密度の低下により耐熱性と機械的性質が低下し材料の形状が維持できなくなることが問題であった。そこで本論文では熱可逆的な DA 反応による結合と、熱的に安定なウレタン結合(第 1 章)またはチオール-マレイミド反応によるスルフィド結合(第 2 章)を併せ持つポリマーを作製し、熱・力学物性および自己修復性を調べることを目的とした。一方、ホスト-ゲスト相互作用による自己修復は温和な条件下で比較的速く修復するといった特徴がある。特にホスト分子にシクロデキストリンを用いた自己修復性ポリマーに関する研究が広く行われているが、ほとんどがゲルについての研究であり熱硬化物に関する研究例は限られている。そ

ここで本論文では、ホスト分子に β -シクロデキストリン(CD)、ゲスト分子にアダマンタンを用いた自己修復性ポリウレタン(第3章)またはエポキシ硬化物(第4章)を作製し、モノマーの割合による熱・力学物性および自己修復挙動を調査することを目的とした。

第1章では、DA反応による結合とウレタン結合をもつ自己修復性ポリマーネットワークを作製した。トリペンタエリスリトールを開始剤とした ϵ -カプロラクトンの開環重合によってヒドロキシ末端8官能 ϵ -カプロラクトンオリゴマーを合成し、さらにフルフリルイソシアネートおよびイソシアネ酸4-マレイミドフェニルを反応させヒドロキシフランまたはフラン末端カプロラクトンオリゴマーおよびマレイミド/ヒドロキシまたはマレイミド末端カプロラクトンオリゴマーを合成した。フランとマレイミドのDA反応およびヒドロキシ基とヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)とのウレタン化反応により、DA反応により架橋されたネットワーク(DA8CLO)、ウレタン結合とDA反応により架橋されたネットワーク(PU4DA4CLO)およびウレタン結合により架橋されたネットワーク(PU8CLO)を作製した。FT-IRより、PU4DA4CLOおよびDA8CLOを90~150 °Cで熱処理したところ熱処理温度の上昇に伴いrDA反応の進行によってDA反応率が低下した。PU4DA4CLOおよびDA8CLOは70 °Cで24時間加熱したところ自己修復したが、PU8CLOは自己修復しなかった。自己修復後のDA8CLOは変形したが、PU4DA4CLOは元の形状を維持することができた。

第2章では、DA反応による結合とチオール-マレイミド反応によるスルフィド結合をもつ自己修復性熱硬化物を作製した。4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン(BMI)とフルフリルメルカプタンのチオール-マレイミド“クリック”反応により、4,4'-ビス(2-フルフリルチオスクシンイミド)ジフェニルメタン(BFSI)を合成した。BFSI, BMIおよびテトラチオール化合物(S4P)を100~120 °Cおよび210~230 °Cで成型し熱硬化物を作製した(BFSI-BMI-S4PおよびhBFSI-BMI-S4P)。FT-IRより、BFSI-BMI-S4Pではチオール-マレイミド反応およびDA反応が進行したが、hBFSI-BMI-S4PではDA付加物の構造が保持されなかった。BFSI-BMI-S4Pは100 °Cでの熱処理により形状を維持したまま自己修復し、自己修復率はS4Pの割合の増加とともに上昇した。hBFSI-BMI-S4Pは自己修復しなかったが、BFSI-BMI-S4Pよりも高い熱・機械的特性を示した。

第3章ではシクロデキストリンとアダマンタンのホスト-ゲスト相互作用を用いた自己修復性ポリウレタンを作製した。グリセロールエトキシレート(GCE)、CD、1-アダマンタノール(AdOH)とHDIとのウレタン化反応によりポリウレタンフィルムを作製した。FT-IRとゲル分率の測定よりポリウレタンネットワークの形成を確認した。フィルムのガラス転移温度(Tg)、引張強度および引張弾性率は、GCE含有量の増加とともに低下した。モノマーのNCO/OH比が0.6から1.0に増加するに伴いTgと引張弾性率が上昇した。ポリウレタンフィルムはAdOHを含まないものを除き室温で自己修復性を示した。CD/AdOH(1/1)の含有量の増加と、NCO/OH比が1.0に近づくに伴い自己修復率が上昇した。

第4章ではシクロデキストリンとアダマンタンのホスト-ゲスト相互作用を用いた自己修復性エポキシ硬化物を作製した。アミノ化 β -シクロデキストリン(NCD)、ソルビトールポリグリシジルエーテル(SPE)、脂肪族ポリエーテルアミン(JA)および1-アダマンチルアミン(NAD)との熱硬化

反応によりエポキシアミン硬化物を作製した。FT-IR とゲル分率の測定よりポリマーネットワークの形成を確認した。JA を多く含む硬化物は JA が少ない硬化物よりも低い T_g、引張強度および引張弾性率を示した。一方、JA を多く含む硬化物は 60 °C で自己修復したが JA が少ない硬化物は自己修復しなかった。

第 1 章および第 2 章では熱的に安定な結合と熱可逆的な Diels–Alder 反応による結合を組み合わせることで高温において形状を維持できる耐熱性と自己修復性を併せもつポリマー材料の作製に成功した。第 3 章および第 4 章ではシクロデキストリンとアダマンタンのホスト–ゲスト相互作用を用いた室温または 60 °C で自己修復可能なポリウレタンまたはエポキシ硬化物の作製に成功した。特に第 3 章ではモノマーの割合による熱・力学物性および自己修復性への影響を明らかにすることができた。第 1 章および第 2 章の材料は優れた熱・力学物性をもつが自己修復に比較的高温が必要だった。一方、第 3 章および第 4 章の材料は熱・力学物性は第 1, 2 章の材料より劣るもののより低い温度で自己修復可能であり、第 3 章の材料は室温で自己修復可能であった。

審査結果の要旨

本論文は、フランとマレイミドの Diels–Alder 反応または β -シクロデキストリンとアダマンタンのホスト–ゲスト相互作用を用いた自己修復性ポリマーネットワークの作製および熱・力学物性、自己修復性の調査について記述したものであり 4 章で構成される。

物理的な損傷や亀裂を修復し材料の寿命を延ばすことが期待される自己修復性ポリマーが注目されている。自己修復を行うメカニズムには Diels–Alder (DA) 反応などの動的共有結合やホスト–ゲスト相互作用などの非共有結合相互作用が利用されている。動的共有結合を用いた自己修復は熱や光などの外部刺激によって起こり、フランとマレイミドの熱可逆的な DA 反応が自己修復性ポリマーに利用されている。DA 反応を用いた自己修復性ポリマーにおいて、高い温度で逆反応である retro-DA (rDA) 反応が起こるため、架橋密度の低下により耐熱性と機械的性質が低下し材料の形状が維持できなくなることが問題であった。そこで本論文では熱可逆的な DA 反応による結合と、熱的に安定なウレタン結合 (第 1 章) またはチオール–マレイミド反応によるスルフィド結合 (第 2 章) を併せもつポリマーを作製し、熱・力学物性および自己修復性を調べることを目的とした。一方、ホスト–ゲスト相互作用による自己修復は温和な条件下で比較的速く修復するといった特徴がある。特にホスト分子にシクロデキストリンを用いた自己修復性ポリマーに関する研究が広く行われているが、ほとんどがゲルについての研究であり熱硬化物に関する研究例は限られている。そこで本論文では、ホスト分子に β -シクロデキストリン(CD)、ゲスト分子にアダマンタンを用いた自己修復性ポリウレタン (第 3 章) またはエポキシ硬化物 (第 4 章) を作製し、モノマーの割合による熱・力学物性および自己修復挙動を調査することを目的とした。

第 1 章では、DA 反応による結合とウレタン結合をもつ自己修復性ポリマーネットワークを作製した。トリペンタエリスリトールを開始剤とした ϵ -カプロラク톤の開環重合によってヒド

ロキシ末端 8 官能 ϵ -カプロラクトンオリゴマーを合成し、さらにフルフリルイソシアネートおよびイソシアネート 4-マレイミドフェニルを反応させヒドロキシ/フランまたはフラン末端カプロラクトンオリゴマーおよびマレイミド/ヒドロキシまたはマレイミド末端カプロラクトンオリゴマーを合成した。フランとマレイミドの DA 反応およびヒドロキシ基とヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)とのウレタン化反応により、DA 反応により架橋されたネットワーク(DA8CLO)、ウレタン結合と DA 反応により架橋されたネットワーク(PU4DA4CLO)およびウレタン結合により架橋されたネットワーク(PU8CLO)を作製した。FT-IR より、PU4DA4CLO および DA8CLO を 90~150°C で熱処理したところ熱処理温度の上昇に伴い rDA 反応の進行によって DA 反応率が低下した。PU4DA4CLO および DA8CLO は 70°C で 24 時間加熱したところ自己修復したが、PU8CLO は自己修復しなかった。自己修復後の DA8CLO は変形したが、PU4DA4CLO は元の形状を維持することができた。

第 2 章では、DA 反応による結合とチオールマレイミド反応によるスルフィド結合をもつ自己修復性熱硬化物を作製した。4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン(BMI)とフルフリルメルカプタンのチオールマレイミド“クリック”反応により、4,4'-ビス(2-フルフリルチオスクシイミド)ジフェニルメタン(BFSI)を合成した。BFSI, BMI およびテトラチオール化合物(S4P)を 100~120°C および 210~230°C で成型し熱硬化物(BFSI-BMI-S4P および hBFSI-BMI-S4P)を作製した。FT-IR より、BFSI-BMI-S4P ではチオールマレイミド反応および DA 反応が進行したが、hBFSI-BMI-S4P では DA 付加物の構造が保持されなかった。BFSI-BMI-S4P は 100°C で熱処理により形状を維持したまま自己修復し、自己修復率は S4P の割合の増加とともに上昇した。hBFSI-BMI-S4P は自己修復しなかったが、BFSI-BMI-S4P よりも高い熱・機械的特性を示した。

第 3 章ではシクロデキストリンとアダマンタンのホスト-ゲスト相互作用を用いた自己修復性ポリウレタンを作製した。グリセロールエトキシレート(GCE)、CD、1-アダマンタノール(AdOH)と HDI とのウレタン化反応によりポリウレタンフィルムを作製した。FT-IR とゲル分率の測定よりポリウレタンネットワークの形成を確認した。フィルムのガラス転移温度(T_g)、引張強さおよび引張弾性率は、GCE 含有量の増加とともに低下した。モノマーの NCO/OH 比が 0.6 から 1.0 に増加するに伴い T_g と引張弾性率が上昇した。ポリウレタンフィルムは AdOH を含まないものを除き室温で自己修復性を示した。CD/AdOH(1/1)の含有量の増加と、NCO/OH 比が 1.0 に近づくに伴い自己修復率が上昇した。

第 4 章ではシクロデキストリンとアダマンタンのホスト-ゲスト相互作用を用いた自己修復性エポキシ硬化物を作製した。アミノ化 β -シクロデキストリン(NCD)、ソルビトールポリグリシジルエーテル(SPE)、脂肪族ポリエーテルアミン(JA)および 1-アダマンチルアミン(NAD)との熱硬化反応によりエポキシアミン硬化物を作製した。FT-IR とゲル分率の測定よりポリマーネットワークの形成を確認した。JA を多く含む硬化物は JA が少ない硬化物よりも低い T_g 、引張強さおよび引張弾性率を示した。一方、JA を多く含む硬化物は 60°C で自己修復したが JA が少ない硬化物は自己修復しなかった。

以上、本論文は熱的に安定な結合と熱可逆的な Diels-Alder 反応による結合を組み合わせることによって高温において形状を維持できる耐熱性と自己修復性を併せもつポリマーネットワークおよびシクロデキストリンとアダマンタンのホスト-ゲスト相互作用を用いた室温または 60°C で自己修復可能なポリマーネットワークについて研究したものであり、自己修復性材料の物性改良の手法について重要な知見を得たものとして価値ある業績であると認める。

従って、学位申請者の菅根海人は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。