

報告番号	※ 甲 第 11025号
------	--------------

## 主論文の要旨

論文題目 Studies on Molecular Design and Mechanical Properties of Supramolecular Soft Materials with Polymer Network via Non-covalent Bonding Interactions

(非共有結合性高分子網目を有する超分子ソフト材料の設計とその力学特性に関する研究)

氏名 林 幹大

## 論文内容の要旨

### <第1章：研究背景および目的>

高分子ゲル（ゲル）やエラストマーは独特な柔らかさを有するソフト高分子材料であり、その柔軟性はそれらが分子レベルで高分子鎖の架橋による3次元網目を有することに因む。従来のソフト材料（例えば加硫ゴム）では、架橋点が不可逆な共有結合により形成されているため、成形加工における自由度の低さが問題点とされてきた。また一般に架橋反応の制御は容易でなく、架橋点が不均一に存在する網目が形成されやすいという点も課題とされてきた。

このような従来のソフト材料が有する成形加工と不均一網目に関する問題を同時に解決する材料としては、熱可塑性エラストマーが挙げられる。典型的な熱可塑性エラストマーとして、室温でガラス状態のA鎖と熔融状態のB鎖が連結されたABAトリブロック共重合体（例えばSBS）が用いられている。この複合高分子は、その凝集状態においてガラス状A鎖は架橋ドメインを形成し、熔融B鎖は架橋ドメインをつなぐ網目鎖となり、A鎖のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上では熔融状態となるため成形加工性やリサイクル能に優れる。最近では分子量が大きな高分子を合成することで多点での分子絡み合いを形成させ、高い材料強度を有する熱可塑性エラストマーが開発されているが、材料設計の観点からは新規性に乏しく、新しい提案が期待されている。

成形加工に関する問題に対しては、近年、非共有結合を架橋点に精密に配置した網目を有する材料である「超分子ソフトマテリアル」が盛んに研究されている。そこでは可逆的に結合力を制御することで、架橋点が解離・再会合するという特徴を有するため、外部刺激（熱やpHなど）により擬固体状態から液体状態へ可逆的な状態変化を示す。これまで様々な非共有結合を用いた超分子ソフト材料の調製報告はあるものの、その物性に関する検討は不十分である。

これらソフト材料の巨視的な物性は分子レベルのダイナミクスと密接な関連がある。この点に着目した材料設計では、 $T_g$ が低く室温で熔融状態の高分子を超分子ソフト材料の構成物として用いる手法が有効である。この手法では溶媒を用いずに巨視的な柔軟性が達成されるため、非共有結合導入と組み合わせることにより、高温でも安定な新規ソフト材料の出現が見込まれる。

以上の背景から、本研究では低いガラス転移温度を持つ高分子種に注目し、1) テレケリック型高分子、2) ABAトリブロック共重合体中に2種類の非共有結合性基を有する分子を調製して、それらが熔融状態で示す力学物性について調査した。

第2章では、ソフト材料を構成する分子の調製法及び分子特性評価について述べる。続いて第3章では、構成高分子として $T_g$ が $0^\circ\text{C}$ より低い2種類の液状高分子を用い、溶媒を含まない超分子ソフトマテリアルの調製を行った。擬似網目鎖として、テレケリック型高分子（両末端にカルボン酸を導入したポリアクリル酸エチル (PEA-(COOH)<sub>2</sub>)）を用い、これと多点アミノ基を有する高分子（ポリエチレンジアミン、PEI）とをブレンドした (Fig.1a)。PEA-(COOH)<sub>2</sub>の分子量やブレンド比が粘弾性に与える影響について、特に官能基の化学量論が超分子網目の安定性に与える影響を詳細に調査した。

第4章では、ABAトリブロック共重合体の熔融中央鎖に水素結合を導入するという分子設計を提案した。具体的には、ポリ4-ビニルピリジン-*b*-（ポリアクリル酸ブチル-*c*-ポリアクリルアミド）-*b*-ポリ4-ビニルピリジン (P-Ba-P) からなるエラストマーを調製した (Fig.1b)。この分子設計では、ガラス状両末端鎖が擬似架橋ドメインを形成し、熔融中央鎖上ではアクリルアミド間に自己相補的な水素結合が形成される。中央鎖での水素結合がその力学特性に与える影響を、粘弾性測定や引張り試験により調査し、水素結合が働かない系の結果と比較・検討した。

第5章では、上述のP-Ba-Pに金属塩 (ZnCl<sub>2</sub>) を添加することにより、ガラス状両末端鎖（ポリ4-ビニルピリジン）内で配位結合させた、複合架橋型（配位結合・水素結合）の超分子エラストマーを調製し (Fig.1c)、さらなる力学強度の向上を目指した。

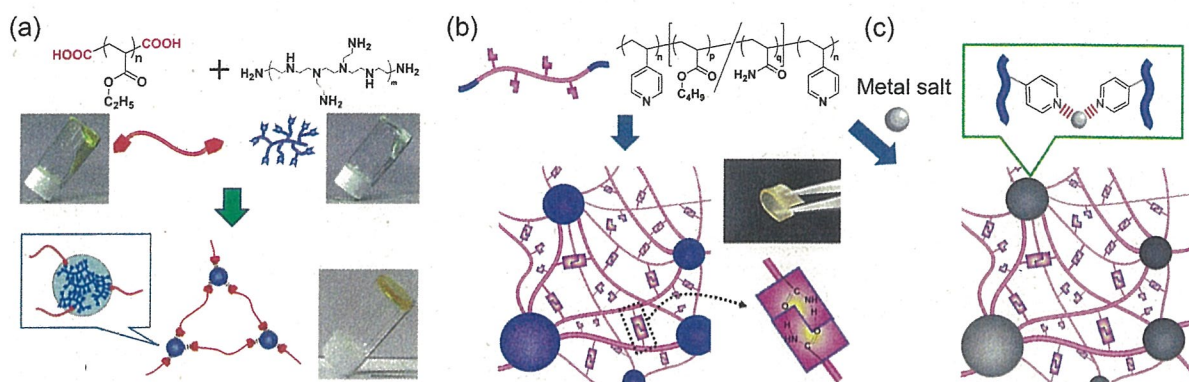


Figure 1. (a) Molecular design of supramolecular soft materials by blending PEA-(COOH)<sub>2</sub> and PEI. Simplified chemical structures and sample appearances are also shown. (b) Chemical structure and schematic representation of P-Ba-P. Schematic network structure and the sample appearance are also shown. (c) Schematic representation of a supramolecular network cross-linked via hydrogen bonds and metal-ligand coordination prepared by blending metal salt with P-Ba-P.

## <第2章：実験と物性評価法>

第3章で用いた PEA-(COOH)<sub>2</sub> および、第4章と第5章で用いた P-Ba-P と対照試料として用いるポリ4-ビニルピリジン-*b*-ポリアクリル酸ブチル-*b*-ポリ4-ビニルピリジン (P-B-P) はリビングラジカル重合法の1つである可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合により合成した。分子特性評価はプロトン核磁気共鳴分光 (<sup>1</sup>H-NMR) 測定とサイズ排除限界クロマトグラフィー (SEC) 測定により行った。PEA-(COOH)<sub>2</sub> は、分子量が 8,000、14,000、26,000 g/mol となる3種類を用意した。これらに対し、PEI を様々な重量比でブレンドした試料を調製した。P-Ba-P の4-ビニルピリジン、アクリル酸ブチル、アクリルアミドの平均重合度 (それぞれ  $N_P$ 、 $N_B$ 、 $N_A$  とする) は  $N_P : N_B : N_A = 48 : 178 : 30$ 、数平均分子量  $M_n$  は 30,000 g/mol であった。また対照試料の P-B-P では  $N_P : N_B = 48 : 196$ 、 $M_n$  は 30,000 g/mol であった。第5章では P-Ba-P に対し金属塩 (ZnCl<sub>2</sub>) を添加した。ブレンド比は ZnCl<sub>2</sub> /ピリジンユニットの比を 0.5 とした。水素結合や配位結合の形成の確認はフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定により行った。力学特性の評価は主に動的線形粘弾性測定や引張り試験により行い、ナノメートルレベルでの構造評価は小角 X 線散乱 (SAXS) 測定や透過型電子顕微鏡

(TEM) により行った。また、粘弾性測定的基础および基本的なデータ解析についての説明も記載した。

### ＜第3章：水素結合からなる過渡高分子鎖網目を有する超分子ソフトマテリアルの調製とその粘弾性＞

本章では水素結合性官能基の化学量論比に着目して研究を進めた。まず、分子量が 8,000 g/mol の PEA-(COOH)<sub>2</sub> (PEA-(COOH)<sub>2</sub>-8k と記載する) と PEI を様々な重量比で変化させた結果、PEI の重量比が増えるにつれ粘度が上昇し、PEA-(COOH)<sub>2</sub>-8k : PEI = 10 : 1 の重量比で流動性を失ったソフト材料が得られた (Fig. 2a)。この試料の FT-IR 測定では、カルボン酸アニオンとアンモニウムカチオンに由来する吸収が観測され、官能基間のイオン性水素結合が確認できた。さらに PEI を増加させると、試料は白濁しマクロ相分離が見られた。

次に、合成した 3 種類の PEA-(COOH)<sub>2</sub> ( $M_n = 8000$ 、14000、26000) と PEI のブレンド試料を様々な重量比でブレンドし、それらに対する粘弾性測定を行った。超分子網目の安定性に関する定量的な議論を行うため、温度分散測定により得られる  $T_{cross}$  ( $T(G' = G'')$ 、 $G'$ ；貯蔵弾性率、 $G''$ ；損失弾性率、すなわち擬固体状態と液体状態の転移温度) および周波数分散測定より見積もられる流動の活性化エネルギー  $E_a$  に着目した。Fig. 2b には  $T_{cross}$  および  $E_a$  を PEI のアミンと PEA-(COOH)<sub>2</sub> のカルボン酸基の比 (amine/COOH) に対してプロットした。PEA-(COOH)<sub>2</sub> の分子量  $M_{PEA}$  によらず一定の amine/COOH (~10) で最大の  $T_{cross}$  および  $E_a$  が達成されていた。これらにより、官能基間の化学量論が超分子網目の最適化に関して重要な因子となることが判った。

また、上記の最適ブレンド比 (amine/COOH (~10)) におけるゴム状平坦弾性率  $G_x$  を  $M_{PEA}$  の逆数に対してプロットすると、比例関係が成り立った (Fig. 2c)。ゴム弾性理論では、 $G_x$  は架橋点間分子量  $M_x$  の逆数と比例関係を示す ( $G_x \sim 1/M_x$ )。これらの結果から、本研究で用いたテレケリック型高分子は超分子網目の擬似網目鎖として働いていることが確かめられた。

(a) PEA-(COOH)<sub>2</sub>-8k : PEI = 10 : X (by weight)  
X = 0.5 0.75 1 2 3

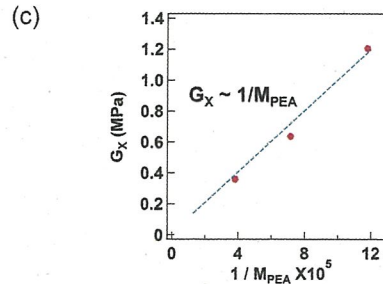
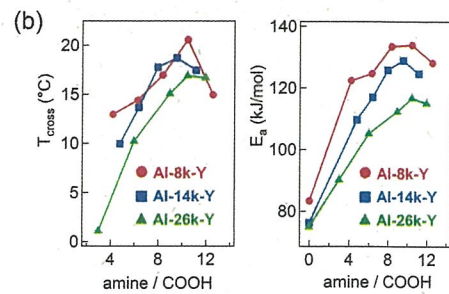
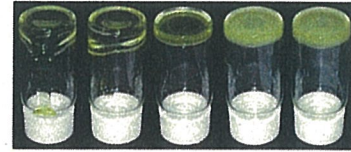


Figure 2. (a) Blends of PEA-(COOH)<sub>2</sub> and PEI at various blend ratios. (b) Plots of  $E_a$  and  $T_{cross}$  estimated by rheological measurements as a function of amine / COOH ratio. (c) Plots of  $G_x$  against inverse molecular weight of PEA-(COOH)<sub>2</sub>.

### ＜第4章：水素結合性架橋点を中央鎖に組み入れた ABA トリブロック共重合体型エラストマーの調製と力学物性＞

本章では ABA トリブロック共重合体の熔融中央鎖に水素結合架橋を導入することによる力学強度向上に関する結果について述べた (分子設計は Fig. 1b 参照)。まず、P-Ba-P に対する FT-IR 測定では (Fig. 3a)、フリーのアミド基に由来する吸収 (3450 cm<sup>-1</sup>) に加え、水素結合を形成したアクリルアミドに由来する吸収 (3350 cm<sup>-1</sup>) が見られたことから、自己相補的な水素結合の形成を確認した。続いて、P-Ba-P と P-B-P に対する粘弾性測定 (温度分散モード) を行った結果として、Fig. 3b に貯蔵弾性率  $E'$  および損失正接  $\tan\delta$  のスペクトルを示す。Tan $\delta$  スペクトルでは、それぞれ中央鎖と末端鎖のセグメント緩和に対応する二つの  $\alpha$  緩和が見られており (図中色付き逆三角形、P-B-P では -30 °C と 110 °C、P-Ba-P では 5 °C と 106 °C)、凝集状態において中央鎖と末端鎖が独立した集合相を形成していることが示唆された。P-B-P では -20 °C ~ 90 °C、P-Ba-P では 20 °C ~ 90 °C でゴム状平坦部が見られる。そのゴム状平坦部弾性率  $E_p$  は、P-Ba-P では 1.6 MPa、P-B-P で 0.6 MPa であり、P-Ba-P の方が約 3 倍大きな  $E_p$  を示した。弾性率と架橋密度は比例関係で表されるため、P-Ba-P での弾性率の増大は水素結合により架橋密度が増大したことに起因する。

また Fig. 3c には引張り試験により得られた応力-ひずみ曲線 (S-S カーブ) を示す。P-Ba-P では破断伸びは 200 %、最大応力は 2.6 MPa であり、P-B-P (破断伸び 30%、最大応力 0.11 MPa) と比較しはるかに優れた伸長特性を示した。特に、S-S カーブの内面積より見積もった材料強度は、P-Ba-P ( $2.8 \text{ MJ/m}^3$ ) では P-B-P ( $0.2 \text{ MJ/m}^3$ ) より 140 倍程度大きな値が示された。中央鎖の水素結合がトリブロック共重合体のダイナミクスに与える影響を sticky Rouse model に基づいて粘弾性解析した結果、水素結合は応力下で解離/再会合を頻繁に繰り返すことが判った。これより、P-Ba-P では熔融中央鎖における水素結合の動的挙動が架橋ドメインへの応力集中を防いでおり、これが良好な材料強度を与えた理由であると考察した。

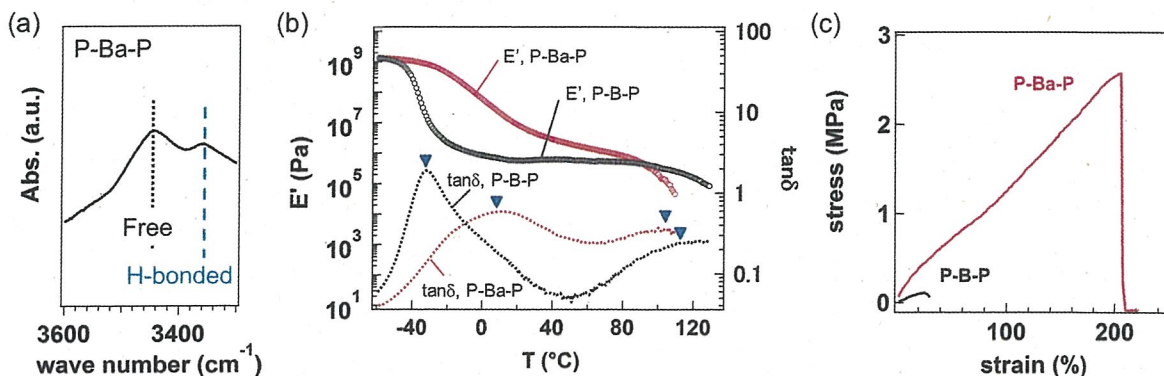


Figure 3. (a) FT-IR spectrum of P-Ba-P. (b)  $E'$  and  $\tan\delta$  spectra of P-Ba-P and P-B-P as a function of temperatures, where blue inverted triangles in  $\tan\delta$  spectra represent  $\alpha$  relaxations. (c) Stress-strain curves of P-Ba-P and P-B-P.

### <第5章：配位結合と水素結合架橋からなる超分子エラストマーの力学特性およびモルフォロジー調査>

本章では構成高分子として第4章で用いた P-Ba-P を用い、これに金属塩 ( $\text{ZnCl}_2$ ) を添加することにより P 末端鎖で配位結合を形成させ、中央鎖と末端鎖での同時非共有結合架橋によるさらなる力学強度向上について述べた。

Fig. 4(a)には、 $\text{ZnCl}_2$  添加前後の SAXS プロファイルと比較する。添加後に散乱強度の増加が見られる。これは、電子密度の高い  $\text{ZnCl}_2$  が末端鎖に配位したため、中央鎖と末端鎖間の電子密度差が増大したことに起因する。また、P-Ba-P では高次ピークが出現しており、 $\text{ZnCl}_2$  添加によってより周期性の高いナノ相分離構造が形成されたことが示唆された。TEM 観察でも、P-Ba-P/ $\text{ZnCl}_2$  でより明確な界面を有する構造が確認できた (Fig. 4b)。これら相分離構造の変化は、 $\text{ZnCl}_2$  の P 末端鎖への選択的な配位 (FT-IR 測定、DSC 測定により確認) により、末端鎖と中央鎖間の斥力相互作用が上昇したためであると予測される。

Fig. 4c には温度分散測定により得られた  $E'$  スペクトルを示す。P-Ba-P/ $\text{ZnCl}_2$  の  $E_p$  (6 MPa) は P-Ba-P のそれ (1.6 MPa) より 4 倍程度増大している。この  $\text{ZnCl}_2$  添加後の弾性率の増大は、より明確なナノ相分離構造形成に伴いダングリング鎖が減少したことに由来すると考えられる。また、ブレンド後には 100 °C 付近の  $E'$  の減少が見られない。これは P 末端鎖での配位結合形成により、P 鎖の  $T_g$  が高温側へシフトしたためと考えられる。

Fig. 4d に示す S-S カーブを見ると、P-Ba-P/ $\text{ZnCl}_2$  では P-Ba-P より破断伸びは減少しているものの、ヤング率および最大応力は増大している。これらは、 $E_p$  の増大と同様に  $\text{ZnCl}_2$  添加後のダングリング鎖の減少に起因すると説明できる。材料強度は、P-Ba-P/ $\text{ZnCl}_2$  で  $6.3 \text{ MJ/m}^3$ 、P-Ba-P で  $2.8 \text{ MJ/m}^3$  あり、末端での配位結合形成によりさらに 2 倍以上増大した。このように、通常の ABA トリブロック共重合体の分子骨格を持つ P-B-P と P-Ba-P/ $\text{ZnCl}_2$  との力学特性を比較すると、中央鎖への水素結合と末端鎖への配位結合架橋の導入により総計で約 300 倍の材料強度の増大がもたらされたことが判った。

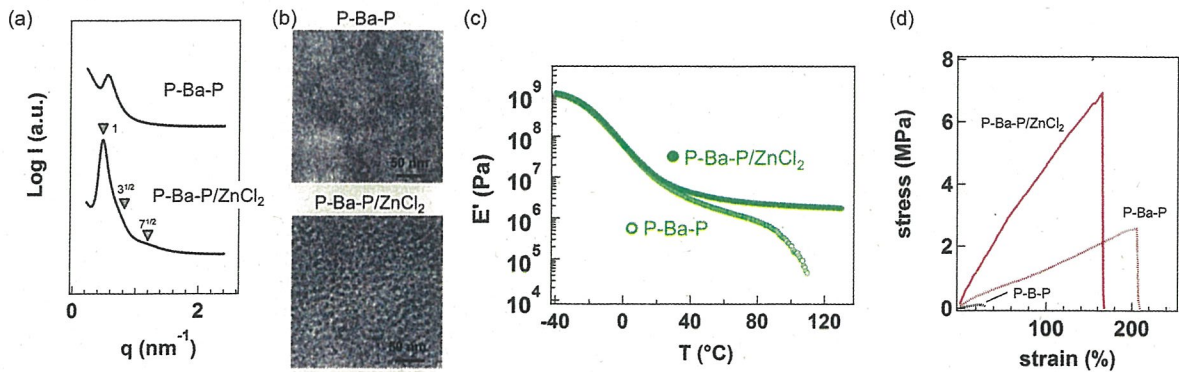


Figure 4. (a) SAXS profiles of P-Ba-P and P-Ba-P/ZnCl<sub>2</sub>, where inverted triangles with numbers represent relative  $q$  positions at peaks. (b) TEM images of P-Ba-P and P-Ba-P/ZnCl<sub>2</sub>. Darker and brighter phases correspond to P block and Ba matrix phases, respectively. (c)  $E'$  spectra of P-Ba-P and P-Ba-P/ZnCl<sub>2</sub> as a function of temperatures. (d) Stress-strain curves of P-B-P, P-Ba-P, and P-Ba-P/ZnCl<sub>2</sub>.

## <第6章：総括>

本論文では、非共有結合を外部刺激により制御可能な架橋点として導入した超分子ソフトマテリアルを調製し、その架橋点の解離・会合挙動に由来する力学特性の向上について検討を行った。

第2章では構成高分子の合成法および分子特性をまとめた。また、ブレンド試料調製法や測定条件についても記述した。

第3章ではカルボン酸基を両末端に有するPEA-(COOH)<sub>2</sub>とアミノ基を多数有するPEIをブレンドし、カルボン酸とアミノ基間でのイオン性水素結合を架橋点とした超分子ソフトマテリアルを調製した。構成高分子の分子量やブレンド比が粘弾性に与える影響を調査し、官能基間の化学量論比が超分子網目の最適化に関して重要な因子となることを示した。

第4章では、ABAトリブロック共重合体型エラストマーの熔融中央鎖に水素結合を導入したP-Ba-Pを調製し、エラストマー材料の力学強度向上を目指した。熔融中央鎖での水素結合形成により架橋密度が増大し、水素結合のない対照試料に対して3倍程度のゴム状平坦弾性率が示された。また、伸長特性の比較では水素結合導入による著しい効果が示され、特に材料強度は約140倍に達した。これは水素結合の動的な性質が引張り条件下で応力集中を防ぐ役割を果たすためと考察した。

第5章では、上述のP-Ba-Pに金属塩ZnCl<sub>2</sub>を添加することによりP末端鎖内で配位結合を形成させた、複合架橋（水素結合+配位結合）型超分子エラストマーを調製した。ZnCl<sub>2</sub>のP末端鎖への選択的な配位はより明確なナノ相分離構造形成を誘起し、さらなる力学強度増大を達成した。