

論文内容要旨 (和文)

平成31年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 佐々木 佑輔



論文題目

有機-無機ハイブリッド微粒子を基盤とした機能性自己修復材料の開発

外部応力により破断・損傷が生じた際にも、その損傷部位を自的に修復できる“自己修復材料”は、製品耐久性の向上、またそれに伴う持続可能な社会実現に向けた技術として注目を集めている。特に熱や光などの外部刺激を必要としない自律的自己修復材料は、蓄積される微小傷やひび割れなどを常に修復し続けることが出来るため、材料の疲労蓄積を防ぎ、急激な材料の性能劣化を解消することが可能となる。しかしながら、自律的自己修復材料は修復過程において分子鎖の拡散を要するため、分子設計がゲルやエラストマーなどの柔らかい材料に限定されており、用途には制限がある。自己修復材料の普及に向けて、材料の修復性と弾性率という二律背反する特性の同時達成が求められる。本論文では有機-無機ハイブリッド微粒子を基盤材料とした、新たな分子設計の構築と提案を目的とする。博士論文はこれらの研究結果をまとめ、以下に記述する全五章構成で執筆作成した。

第一章「諸言」では、これまでの自己修復高分子材料における国内外での動向を概観し、その特徴および課題をまとめ、本研究の位置づけを記した。

第二章では、自己修復材料における修復性と弾性率のトレードオフ解消を目的とし、シルセスキオキサン微粒子(SQ-NPs)を用いた自己修復ハイブリッドの合成を行い、その特性の評価結果を示した。市販のシラン誘導体を出発原料に、3段階の反応を経て目的の微粒子の合成に成功した。各種測定の結果から粒子径約 1-5 nm の均一で単分散な微粒子を観察した。得られたSQ-NPs 間を可逆的な相互作用の一つである亜鉛-イミダゾール間の配位結合にて高密度に架橋することで、堅牢 (弾性率; 0.56 ~ 2.13 GPa) かつ 50 °C 以下という比較的穏和な条件下で破断面を修復可能な金属錯体ハイブリッドの合成に成功した。さらに、鎖長や機能の異なる側鎖を導入したSQ-NPsを比較した結果から、空間的距離や微粒子の構造が与える自己修復性や諸物性への影響について明らかにした。上記の結果から、有機-無機ハイブリッド微粒子の自己修復材料への応用可能性を示した。

第三章では、金属錯体ハイブリッドの機械的堅牢性および修復能力の向上に向けて、修復メカニズムと物性の相関解明を目的とした。配位子と金属イオンの比率およびカウンターイオンの構造などの金属錯体ハイブリッドを構成する様々な要素を系統的に変化させ、これらの特性に与える影響について各種物性測定の結果から明らかにし、構成要素に起因する堅牢性および修復性、結合組み換わりに起因するイオン電導性の発現について記述した。金属イオンとの配合比を変化させてサンプルを調整し比較したところ、動的粘弾性測定や引張試験などの結果から、配位子を過剰に組み込むことで自己触媒的に配位結合の組み換え反応を促進し、自己修復性を発現することが明らかとなった。また用いる対イオンの構造が配位結合の強度およびその可逆性に大きく寄与していることが実験結果から明らかとなり、材料力学強度の大幅な改善へとつながることを見出した。分子鎖の絡み合いを生じない低分子SQ-NPs特有の構造により、可逆的な配

位結合の構造に由来する特性への影響が顕著に現れるため、自己修復ハイブリッドの修復性と諸物性の相関解明に繋がった。様々な検討結果をもとに、最適化されたサンプル片は、優れた材料の硬さ（弾性率；0.58 GPa）と強度（破断応力；15.0 MPa）を示しながら、室温下で機械的強度が破断前と同等の値にまで回復する修復性を示した。さらに、配位子交換に由来するイオン伝導性の発現も見出した。

第四章では、アントラセンの光二量化に着目し、時空間的な物性制御による傷の修復が可能となる光応答性ハイブリッドの合成を行った結果を記した。長鎖アルキル及び9-アントラセンを表面に有するSQ-NPsを紫外光照射（365 nm）照射することでアントラセンの光二量化を誘起し、網目構造を形成による光応答性ハイブリッドを作成した。得られた薄膜は深紫外光（265 nm）照射により単量体化（柔化）するため、流動による表面スクラッチの修復性能を示した。

第五章「結言」では、本研究で得られた知見を総括した。また、本知見を基に今後の展望について記述する。

本研究では、自己修復材料における修復性と機械的特性を両立する新たな分子設計指針の構築を目的とし、有機-無機ハイブリッド微粒子の基盤とした、自己修復ハイブリッドの設計、合成、諸物性評価まで系統的に行い、ハイブリッド微粒子のもつ特異的な構造と物性の相関及び自己修復性と機械的特性のトレードオフ解消に向けた新規基盤材料の構築を行った。

以上、博士論文の内容について記述した。

論文内容要旨 (英文)

平成 3 1 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 _____ 佐々木 佑輔



論 文 題 目

Development of functional self-healing materials
based on organic-inorganic hybrid nanoparticles

Self-healing materials enable to prolong lifetimes and improved safety, which are important attributes to consider for sustainability. However there has been often a trade-off relationship between the mechanical properties and the dynamic healing in most self-healing materials. Here, this doctoral thesis proposed a construction of new molecular design based on organic-inorganic hybrid particles.

Chapter 1 has summarized the background of self-healing polymers and purpose of this thesis.

Chapter 2 has demonstrated the molecular design of mechanically robust and self-healing hybrids under the mild conditions. The self-healing hybrids based on dense cross-linking of coordination bond exhibited excellent mechanical property (Young's modulus = 0.56–2.13 GPa) with self-healing ability under moderate condition (recovered 80% of mechanical strength at 50 °C for 24 h). All results demonstrated the possibility of chosen molecular design for the development of efficient self-healing materials using silsesquioxane nanoparticles (SQ-NPs).

Chapter 3 has summarized the composition effect of self-healing hybrids. The correlation between the self-healing ability and mechanical properties has been elucidated by systematically varying the structural composition in order to improve the mechanical robustness and self-healing ability under ambient condition. Carefully tuning the bond dynamics and strength by changing the counterions and metal–ligand feed ratio enables rapid self-healing and robust mechanical properties (tensile strength = 15.0 MPa and Young's modulus = 0.58 MPa).

Chapter 4 has focused on the photodimerization of anthracene. The results and the synthesis of photo-responsive hybrids that enable wound repair through spatiotemporal property control were presented. The photo-responsive hybrids were prepared by UV-A irradiation (365 nm) of SQ-NPs having long alkyl chains and 9-anthracene moieties on the vicinity to induce photodimerization of anthracene. Surface scratch has successfully repaired by irradiation of UV-C light (265 nm) which induce the monomerization (viscous body) of the anthracene cross-linking points.

Finally, all the studies are summarized in chapter 5.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 4 年 1 月 26 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 森 秀晴 印

副査 岡田 修司 印

副査 村澤 剛 印

副査 鳴海 敦 印

副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 佐々木 佑輔		
論文題目	有機-無機ハイブリッド微粒子を基盤とした機能性自己修復材料の開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 4 年 1 月 19 日～ 令和 4 年 1 月 26 日
論文公聴会	令和 4 年 1 月 26 日	場 所	工学部 2 号館 2-301 セミナーホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 4 年 1 月 26 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本学位論文は、安全性や製品耐久性の向上、またそれに伴う省資源、省エネルギーへ繋がる技術として期待されている機能性自己修復材料に関して、有機-無機ハイブリッド微粒子を基盤材料とした新たな分子設計の構築と提案について論じたものである。本研究テーマは十分な新規性・独自性があり、その成果について5章構成で論じている。

第1章では、研究背景と目的・意義について論じている。自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられている。

第2章では、可逆的な相互作用の一つである亜鉛-イミダゾール間の配位結合にて、多官能性シルセスキオキサン微粒子(SQ-NPs)間を高密度に架橋することで堅牢かつ温和な条件下で破断面を修復可能な金属錯体ハイブリッドの合成を行った結果を論じている。鎖長や機能の異なる側鎖を導入した SQ-NPs を比較し、空間的距離や微粒子の構造が与える自己修復性や諸物性への影響を明らかにすることでハイブリッド微粒子の自己修復材料への応用可能性を示した。

第3章では、配位子と金属イオンの比率やカウンターイオンの構造などの金属錯体ハイブリッドを構成する様々な要素を系統的に変化させ、諸特性への影響を各種物性測定の結果から検証した。最適化されたサンプルは、優れた材料の硬さ(弾性率; 0.58 GPa)と強度(破断応力; 15.0 MPa)を示しながら、室温下で機械的強度が破断前と同等の値にまで回復する修復性を示した。また、配位子交換反応に基づく自己修復性およびイオン電導性の発現を明らかにした。

第4章では、光による材料の物性制御を可能とするアントラセン二量体に着目し、ハイブリッドの汎用性拡大を図った。本材料は照射により単量体化(粘性体化)するため、流動による良好な表面スクラッチの修復性能を示した。これにより様々な可逆的結合・相互作用の適用が可能となることを実証し、分子設計指針に新たな方向性を与えた。

第5章では、全体を総括し、結論および将来の展望を論述した。

本学位論文の構成は適切で、体裁も整っている。また記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。本研究成果は、申請者を筆頭著者とした学術論文(2報掲載済み)によってまとめられている。以上を総合的に判定し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判定した。なお本論文は、研究倫理または利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文公聴会発表後に学位論文を中心に関連科目について口頭より実施した。いずれの質疑応答に関しても適切に回答がなされた。これらの結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解は十分であり、博士の学位を授与するのに十分な専門知識と研究能力を有していると判断された。以上より、最終試験を合格と判定した。