




## 論文審査の結果の要旨

報告番号	博(工)甲第116号	氏名	林 主 愛
学位審査委員	主査 村上裕人 副査 相楽隆正 副査 中谷久之		  
論文審査の結果の要旨			
<p>林主愛氏は、2019年4月に長崎大学大学院工学研究科博士後期課程に進学し、現在に至っている。同氏は、工学研究科博士後期課程に進学以降、当該課程の所定の単位を修得するとともに、ポリウレタンのさらなる機能向上と新規な機能の付与を目的とし、新しい概念としてポリロタキサンを基体とする機械結合架橋を導入したポリウレタンの開発に関する研究を行い、その成果を2021年12月に主論文「ポリロタキサン架橋ポリウレタンの合成と物性評価に関する研究」として完成させ、参考論文を付して、2021年12月に博士(工学)の学位を申請した。長崎大学大学院工学研究科教授会は、2021年12月15日の教授会において論文内容等を検討し、本論文を受理して差し支えないものと認め、上記の審査委員を選定した。委員は主査を中心に論文内容について慎重に審議し、公開論文発表会を実施するとともに、最終試験を行い、論文審査および最終試験の結果を2022年2月16日の工学研究科教授会に、本書面をもって報告することにした。</p> <p>学位論文の適合性を審査したところ、印刷公表論文1編(審査付き)、印刷公表予定論文1編(審査付き)が学位論文を構成していることが認められ、適合性ありと判断した。</p> <p>学位論文は5章で構成されており、1章に研究背景、研究目的、研究内容の独創性、研究の意義などが、参考文献とともに詳しく記されている。</p> <p>2章では、ポリロタキサン(PRX)の合成方法について論じてある。本論文では、環状分子としてシクロデキストリン(CyD)、軸分子としてポリエチレングリコール(PEG)からなるPRXを架橋とするポリウレタン(PU)の物性評価が行われているが、それらの比較のためには、同じ長さの軸分子を用い、かつCyDの包接率を揃えなければならない。本章では、CyDの濃度を調整することで、PEG4000、PEG6000、PEG20000の3種類の軸分子に対しCyDの包接率が40%程度のPRXと60%程度のPRXの作り分けに成功している。また、PRXの溶解性向上のためにCyDの18個の水酸基のうち約半分の9個をメチル化する方法についても確立している。さらに、1つCyDからの架橋数を減らすための仕掛けとしてCyDの水酸基の1つをアミノ基に変えたCyDを用いたPRXの合成にも世界で始めて成功している。</p> <p>3章では、2章で合成した軸分子の長さやCyDの包接率が異なる6種類の部分メチル化PRXを用</p>			

い、NCO インデックス ( $[NCO]/[OH]$ ) を 1.0、および 1.5 とした 8 種類の PU (PU-PRXMe) の合成と、それらの諸物性の評価と比較について論じてある。CyD の包接率、軸分子の長さ、および NCO インデックスに対する PU-PRXMe の熱的、物理的性質にへ影響については、ゲル分率試験、全反射 (ATR)-FT-IR 測定、示差走査熱量分析 (DSC)、動的粘弾性測定、および引張り試験で評価されている。結果として、i) PU-PRXMe のガラス転移温度が NCO インデックスの影響を受けるのに対し、ii) CyD の包接率と軸分子の長さは PU-PRXMe のソフトセグメントの再配向結晶化に影響を与えること、iii) CyD の包接率が高い PU-PRXMe ではガラス転移以降も継続的に緩和が起こること、iv) CyD の包接率と NCO インデックスが PU-PRXMe の伸張性に影響を与えていることを明らかにしている。2 章の部分メチル化までの PRX の合成と 3 章の成果は審査付き欧文誌「e-Journal of Soft Materials」に投稿され、受理された。現在印刷中である。

4 章では、2 章で合成した 1 つ CyD からの架橋数を減らすための仕掛けとして CyD の水酸基の 1 つをアミノ基に変えた CyD を用いた PRX を用い、NCO インデックスを 1.0、および 1.5 とした 2 種類の PU (PU-PRXNH<sub>2</sub>) の合成と、それらの諸物性について論じてある。物性評価方法については 3 章と同じである。結果として、NCO インデックス 1.5 で合成した PU-PRXNH<sub>2</sub> が、i) 膨潤率が大幅に向上すること、ii) ガラス転移以降も継続的な緩和が起こること、iii) 3 章の PU-PRXMe を含めすべての PU-PRX の中で最大の伸張性を示し、かつ最低のヤング利率を示しことを明らかにしている。これらの結果から、モノアミノ化 CyD からなる PRX を用いて PU を合成することで、PU-PRXMe に比べ 1 つ CyD からの架橋数を減らすことができることを明らかにしている。2 章のモノアミノ化 CyD を用いた PRX の合成と 3 章の成果は審査付き和文誌「日本ゴム協会誌」に投稿され、受理公表 (日本ゴム協会誌 1 月号、2022 年 1 月 17 日発刊) された。

以上のように本論文は、CyD の包接率を制御した PRX の合成法とモノアミノ化 CyD を用いた PRX の新規合成法、ポリウレタン架橋ポリウレタンの開発ならびにその構造と物性の関係性の解明に関して、新規性、独創性、および論証性があり、高い学術的価値を有するものと評価できる。

学位審査委員会は、林主愛氏の研究 (成果) が高分子化学のゴムやエラストマー、ソフトマテリアル分野およびレオロジーの分野において極めて有益な成果を得るとともに、それらの分野の進歩発展に貢献するところが大きく、博士 (工学) の学位に値するものとして合格と判定した。