



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Design of Cross-Linking Point for Morphology Control of Network Polymer [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	古川, 雄基
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11475号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55730
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuki_Furukawa_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士(理 学) 氏 名 古 川 雄 基

学 位 論 文 題 名

Design of Cross-Linking Point for Morphology Control of Network Polymer (ネットワークポリマーのモルフォロジー制御に向けた架橋点の設計)

ネットワークポリマーは、三次元に架橋された構造を持つ架橋高分子である。この架橋構造の特徴は不溶・不融で安定性が高い点にあり、一度形成されると切断成形以外の成形ができず、その形状の制御は合成時のみ可能である。よって、マイクロメートルやナノメートルサイズのネットワークポリマーの形状制御は困難となる。これまでにボトムアップ手法によるネットワークポリマーの形状制御では、主にミセルやベシクルなどの分子集合体を鋳型として、乳化重合によって鋳型の形状を反映した球状及び層状構造体が作製されてきた。他方、モールドやフォトマスクを用いたリソグラフィーに代表されるトップダウン手法で複雑な形状のネットワークポリマーが形成可能であるが、モールドやフォトマスクの作製、特殊な装置による多段階行程が必要である。したがって、ボトムアップ手法において、モノマー間に相互作用を導入することや異なる形状を持つ鋳型を設計することでネットワークポリマーの新たなモルフォロジー制御手法の開発が期待される。本論文では、ネットワークポリマーのモルフォロジー制御のための架橋点の設計、構造制御を目的に研究を行なった。

第一章では、ネットワークポリマーの架橋構造と形状制御の研究背景から本研究の位置付けを明らかにした。ナノ多孔質性ネットワークの形成や優れた力学特性を示す高分子ゲルが近年開発され、ネットワークポリマーの架橋構造制御の重要性を示した。同時に、トップダウン手法とボトムアップ手法による作製手法を考察することで取り組むべき課題を示した。そこでネットワークポリマーの形状制御の新たな設計として、重合における架橋点に着目した。第二章では架橋剤間の静電相互作用による反発を利用するために重合性官能基を修飾したテトラアリアルボレート塩を設計し、溶液中での重合を検討した。第三章では溶液中の重合ではなく、架橋剤をナノ多孔質性結晶のフレームワークとして固定・配列するために Metal-Organic Framework に着目した。第四章では第三章で作製した立方体ゲル粒子にイオン性官能基を修飾することで静電相互作用を利用した自己組織化による形状制御を試みた。

第二章では、多官能性かつイオン性モノマー(架橋剤)を用いて、モノマーや重合初期のネットワークポリマー間で働く静電相互作用を利用し、ネットワークポリマーのモルフォロジー制御を検討した。テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート塩のフェニル基にホルミル基を修飾し、複数のアミノ基を持つ架橋剤とのイミノ縮合反応によって、lipophilic anionic polymer network (LAPN)を作製した。SEM 観察の結果、LAPN の作製溶媒の誘電率を高くすることで、LAPN のモルフォロジーが凝集状態からメッシュ状に変化し、拡大した構造体に成長していることが確認され、テトラフェニルボレート間に働く静電相互作用及び浸透圧が強くなり構造変化を誘起していることが示された。また、イミノ縮合反応に影響する濃度や水の添加によって、LAPN は球状の形状を持つネットワークポリマーを形成し、モルフォロジー制御可能なことを示した。

第三章では、 γ -シクロデキストリン(γ -CD)とカリウムイオンからなるシクロデキストリン多孔性配位高分子(CD-MOF)を用いて、ナノ空孔内に多官能性モノマー(架橋剤)である γ -CD を固定し、2 官能

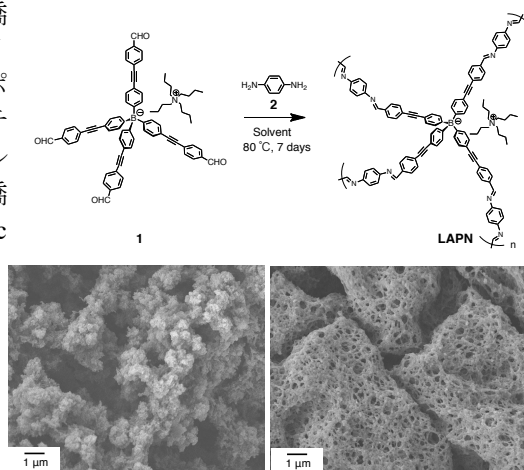


図 1. (a) LAPN の合成スキームと SEM 像、
作製溶媒の誘電率(b) $\epsilon = 9.6$ 、(c) $\epsilon = 31.7$

性の架橋剤(L)と反応させ、配位子間を共有結合で架橋・固定化した。架橋反応により形状制御されたネットワークポリマーが作製可能なことを見出した。さらに内部架橋反応後、カリウムイオンを除去することで、結晶形状とサイズを反映した立方体ゲル(Cubic gel particle, **CGP**)が得られることを明らかにした。またCD-MOF 調製時にモジュレーターを添加することで検討し、一ミリメートルから数百ナノメートルの広い範囲でサイズ制御された結晶を作製し、これをもとにして多様なサイズの **CGP** を作製可能なことを示した(図2)。

第四章では、第三章で合成した種々のサイズを持つ立方体ゲル粒子を階層的に自己組織化させることで形状制御されたメソスコピックな構造体を作製した。まず **CL-CD-MOF** 表面の水酸基を利用して 2-ブロモメルトリメチルアンモニウムブロミドと 1,3-プロパンスルホンそれぞれ反応させ、正負電荷をもつ **CGP** を調製した。一ミリから数百ナノメートルのサイズの正負電荷をもつ **CGP** を混合し静電相互作用を利用して自己組織化を検討した(図3a)。光学顕微鏡及びSEM 観察から、**CGP** に修飾された正負電荷間に働く静電相互作用によって種々のサイズで自己組織化した **CGP** 構造体が観察された。さらに、カチオン性界面活性剤で保護された金ナノキューブもアニオン性立方体ゲル(**NCGP**)表面に自己組織化・固定化でき、イオン性の無機微粒子等を表面に集積可能なソフトな界面を持つ材料であることも見出した。

第五章では、本研究で焦点に当てたネットワークポリマーの形状制御のために必要な架橋点の設計という観点から整理し、第二章から第四章における各系の形状制御に関して検証した。第二章では、重合において静電反発により架橋剤間の構造を制御する手法を提案した。この系はネットワークポリマーのモルフォロジーの制御が可能であったが、溶液重合であるため形状やサイズの制御は達成できていない。そこで第三章では、ネットワークポリマーの作製に溶液重合ではなく、多官能性モノマーが規則的に固定され立方体形状を持つ多孔性結晶(CD-MOF)を利用する手法を提案した。本手法は結晶外形を鋳型形状、配位子を多官能性モノマーとして設計したことで、架橋剤を用いたモノマー間の架橋反応および金属イオンの除去により、サイズと形状制御した立方体ゲル微粒子を作製可能にした。これまでボトムアップ手法で行なわれてきた分子集合体を鋳型に乳化重合で作製された球状と層状構造とは異なり、ミリからナノメートルサイズで多孔性結晶の形状とサイズに反映した立方体形状の高分子ゲルが作製できることを明らかにした。つまり多孔性結晶を原料にモノマー間を架橋することで、これまで合成が困難であった多面体型のネットワークポリマーの作製指針となり、新規物性の開拓に繋がることが期待される。さらに第四章では相似形状を持つ種々のサイズの立方体ゲル微粒子を階層的に集積させることで、立方体形状に起因したネットワークポリマー集合体を作製した。従って、本研究で示したネットワークポリマーの形状制御に向けた架橋点の設計は新たなボトムアップ手法として有用性が示された。

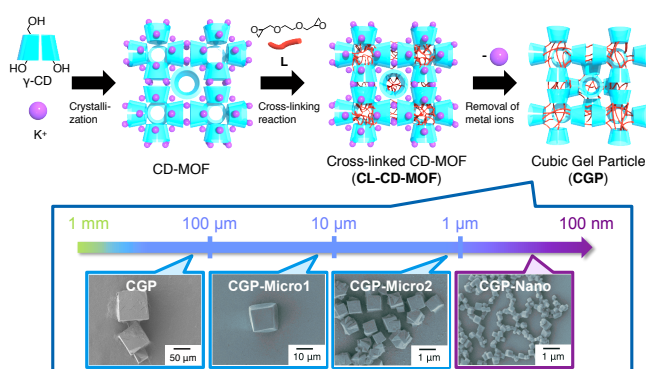


図2. CGP の作製模式図と SEM 像

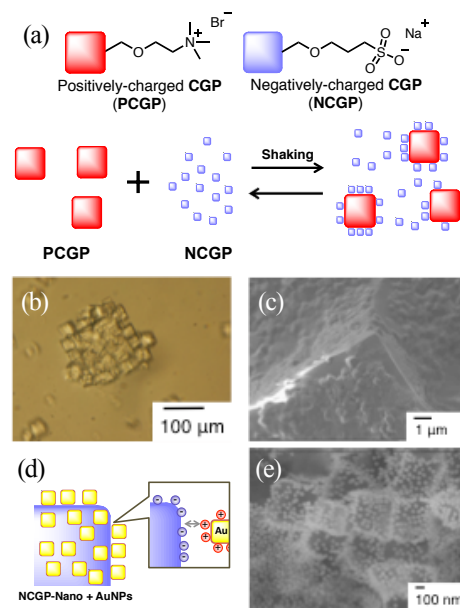


図3. (a)イオン修飾 **CGP** と静電的自己組織化の模式図、異なるサイズの **PCGP** と **NCGP** 自己組織化の光学顕微鏡像(b)と SEM 像(c)、(d)金ナノキューブと **NCGP** による自己組織化の模式図と(e) SEM 像