HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Crystal Cross-Linking as a New Methodology for Designing Polymer Networks [an abstract of entire text]
Author(s)	石渡, 拓己
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12315号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61827
Type	doctoral thesis
File Information	Takumi_Ishiwata_summary.pdf



Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Crystal Cross-Linking as a New Methodology for Designing Polymer Networks

結晶架橋法：結晶を用いた高分子ゲルの新しい合成手法

北海道大学大学院　総合化学院　　石渡 拓己

高分子ゲルは、共有結合性の 3 次元網目構造を有し、特異な膨潤収縮挙動を示すソフトマテリアルであり、衛生用品の吸水剤やソフトコンタクトレンズなどの既存の用途のみならず、近年では人工関節やスマートアクチュエーターなどへの応用も期待される材料である。一般的に、高分子ゲルの合成は溶液中にランダムに分散するモノマー、あるいは高分子鎖間を架橋することで合成が行われ、これは不均一化を伴う反応であるため、得られるゲルのネットワーク構造は不可避的に不規則となる（図 1a)。このネットワーク構造を緻密に制御できれば、高強度化など、高分子ゲルの高度な機能化が期待できる。しかしながら、そのような構造制御は現在でも極めて困難である。そこで著者らは緻密に構造の制御された高分子ゲルを作製する新しい高分子合成法として、多孔質結晶である Metal-Organic Framework（MOF)を構成する有機配位子をモノマーとして、化学反応により架橋を行うことで MOF の結晶構造を反映した高分子ゲルを作製する、結晶架橋法（図 1b）の開発を行った。

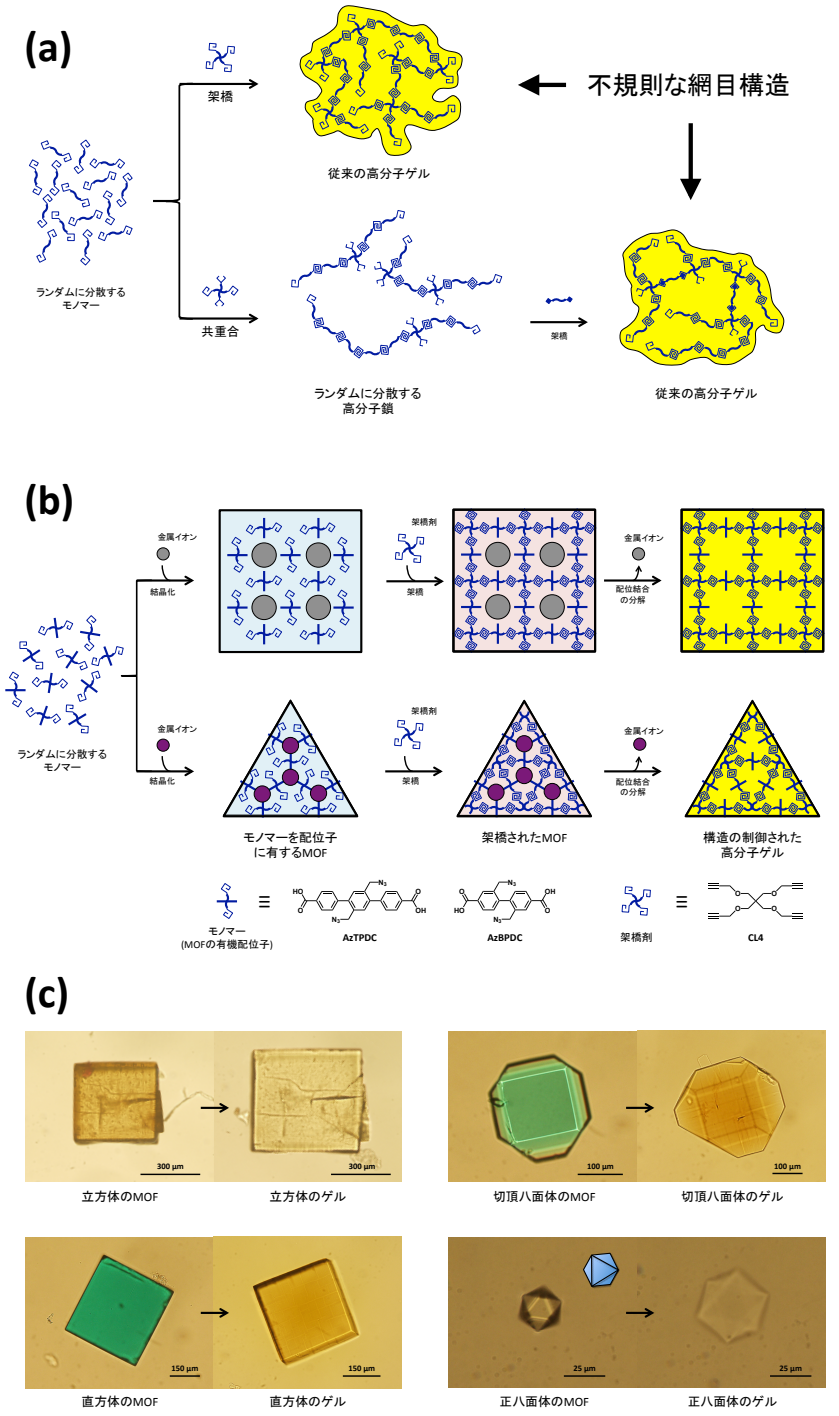


図 1.　(a) 従来の高分子ゲルの合成手法、及び (b) 提案する結晶架橋法の概念図
(c) 様々な晶癖の MOF を鋳型とした種々の多面体形状高分子ゲル

本論文は第 1 章の緒言、及び第 5 章の結言を含む 5 つの章で構成される。第 2 章では、アジド基を 2 点有するターフェニルジカルボン酸型有機配位子(**AzTPDC**、モノマー)、及び亜鉛イオンから構築される立方体形状の結晶を作製した後、結晶中に固定化されたモノマー(**AzTPDC**)間を、4 点プロパルギル基を有する架橋剤（**CL4**)を用いたクリック反応により架橋することで MOF 骨格中の有機配位子を化学結合によりネットワーク化した。続いてこの MOF 骨格を形成していた配位結合を酸性溶液により分解したところ、金属イオンは除去され、有機物質からなる高分子ゲルに変換された。この結果より、MOF 骨格が高分子ゲルに変換されたこと、つまり提案した結晶架橋法により高分子ゲルを合成することに

成功したことが明らかとなった。さらに、様々な有機配位子と金属イオンの組み合わせにより作製した様々な晶癖を有する MOF を用いて同様に高分子ゲルを合成したところ、ナノサイズからマイクロサイズまで、種々の多面体形状を有する高分子ゲルの作製に成功した(図 1c)。本来、高分子ゲルは不定形の形状を有し、その成形には切断やモールディングのようなトップダウン的なプロセスを要する。本手法は結晶化という分子の自己組織化を用いたボトムアップ的手法で高分子ゲルの緻密な成形が可能である点でも特異的である。

第 3 章では、MOF のエピタキシャル結晶成長によって得られる、2 種類の有機配位子からなるコアシェル構造の MOF を利用して、外殻にモノマーを偏在させ、高分子ゲルに変換することで立方体形状の中空構造と外形を有する高分子カプセルの作製を行った(図 2a)。その結果、コアシェル MOF の階層構造を反映した、立方体形状高分子カプセルが作製された(図 2b)。従来のカプセルの多くは球状であり、この様に多面体形状の高分子カプセルを作製した例は稀であることから、本手法は形状の整った高分子カプセルを作製できる点でも興味深い。

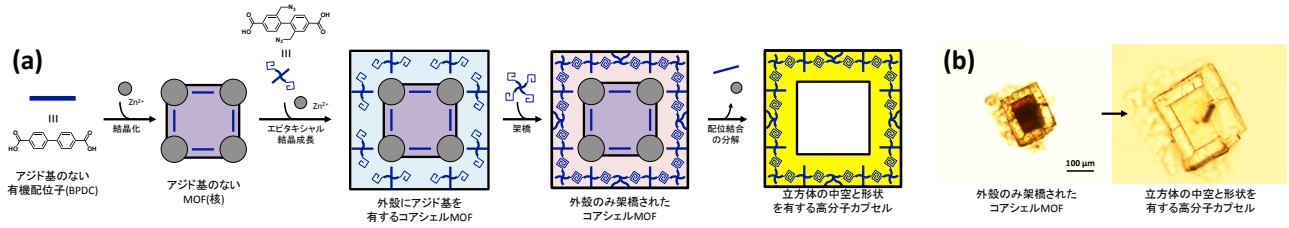


図 2. (a) 第３章の概念図。(b) コアシェル MOF を鋳型とした箱型高分子カプセルの作製

さらに、第 4 章では、モノマーを異方的に配列して架橋することで異方的な構造を有する高分子ゲルの開発を行った。第 2 章、及び第 3 章では原料となる MOF の形状・形態により生成する高分子ゲルの形状が制御できることを示した。しかしながら目的のネットワーク構造の精密な制御に関しての情報は得られていなかった。そこで、ネットワーク構造について深い知見を得るため、有機配位子が異方的に配列される MOF を鋳型として用いて異方的なネットワーク構造をもつ高分子ゲルの合成を行った(図 3a)。具体的には銅イオン、4,4'-ビピリジル、及び**AzTPDC** を反応させてピラードレイヤー型 MOF を作製した後、これを鋳型として用いて、結晶架橋法により高分子ゲルを合成した。その結果、得られた高分子ゲルは異方的な膨潤挙動(図 3b)を示し、その異方性は鋳型として用いた MOF の異方性と一致した。この結果は結晶架橋法の結果得られる高分子ゲルは MOF の結晶構造を反映したものとなっていることを示す結果である。また、一般の高分子ゲルは方向性のない膨潤挙動を示すものが大多数であることから、今回確認された異方的な膨潤挙動は非常に特異的であり、高分子材料を用いた運動素子などへの応用が期待される。

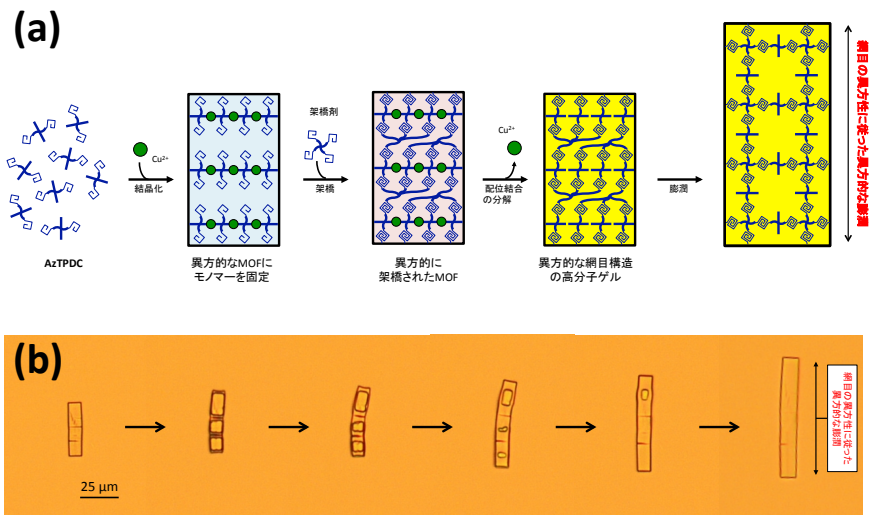


図 3. (a) 第４章の概念図　(b) ピラードレイヤーMOF を鋳型として作製した異方構造高分子ゲルの異方的な膨潤挙動

以上、本論文では新しい高分子ゲルの合成手法である結晶架橋法の開発、及びそれを用いることで形状から構造まで、高分子ゲルの精密な設計が可能であることを示した。本手法のように、結晶化を用いたモノマーの自己組織化によって高分子ゲルのネットワーク構造を制御した例は他になく、結晶架橋法は高分子ゲルの緻密な構造制御を実現する可能性を秘めた手法である。