

論 文 要 旨

2020 年 6 月 26 日

※報告番号	甲 第 275 号	氏 名	宮永 朋治
<p>主論文題名</p> <p style="text-align: center;">ジョイント-リンカー型 有機-無機ハイブリッド多孔質高分子の合成と特性解析</p>			
<p>内容の要旨</p> <p>有機-無機ハイブリッド材料は有機物の長所と無機物の長所を併せ持つ材料である。当研究室では多官能モノマーとそれらを繋ぐモノマーとの反応であるジョイント・リンカー型の合成法を用いて、含ケイ素型の有機-無機ハイブリッドゲルの合成を検討してきた。このゲルはトルエン溶媒中で膨潤しナノメートルサイズの均質な網目構造を有することを報告している。近年ではジョイント・リンカー型の合成法を用いたネットワークポリマー合成の応用例として、反応誘起型相分離を用いた多孔質体の合成を行っている。本論では、有機-無機ハイブリッド多孔質高分子の合成の検討を行った。ジョイントモノマーにシロキサン、シルセスキオキサン型の含ケイ素化合物とそれらを付加反応により繋ぐリンカーモノマーを選定し様々な架橋点を有する多孔質体合成した。具体的には、ジョイントモノマーとリンカーモノマーの側鎖や主鎖の構造及び形成される網目構造と合成に用いる溶媒の SP 値の吟味を行い、反応誘起相分離の制御を行った。</p> <p>第二章では、すでに報告しているヒドロシルル化を用いた環状シロキサン(TMCTS)、シルセスキオキサン化合物(POSS)とα, ω-非共役ジエンである 1, 5-ヘキサジエン(HD)の反応系を検討した。Toluene 溶媒中で POSS-HD の合成を行うと透明なゲルが得られた一方で、Toluene と Methanol の混合溶媒を用いると SP 値が $9.7 \sim 10.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 付近境に多孔質体へ構造変化した。網目構造と混合溶媒の親和性が低下し相分離が誘発されたためである。モノマー濃度は多孔質構造に影響を与えた。特に 10 wt%を境に直径 $1 \mu\text{m}$ の粒子が凝集した構造から $100 \sim 500 \text{ nm}$ 程度の微粒子と数百 nm の緻密な孔を有する構造に変化した。リンカーモノマーの検討では側鎖が嵩高いジフェニルジビニルシランを用いた反応系では $3 \mu\text{m}$ 程度の粒子が連結した構造を形成したのに対し、ジメチルジビニルシランを用いた反応では直径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子による緻密な多孔質体になった。一方で、ビニル基よりも分子鎖の長いジアリルシランを用いた系では油状相分離が生じ多孔質体とはならないことを確認した。</p> <p>第三章では簡便な合成方法として汎用性の高いチオール-エン反応とチオールとイソシアネートを用いた付加反応を検討した。チオール基を有するシルセスキオキサン(SQ109)とリンカー分子に HD またはジアクリレートを用いたチオール-エン反応の検討を行った。1, 4-ブタンジオールジアクリレート(BDA)をリンカーモノマーに用いた Toluene 中での反応では、35 wt%以下のモノマー濃度で多孔質体を形成したモノマー濃度 25wt%以下では粒子が凝集した多孔質構造を形成し、モノマー濃度の減少に伴い粒子サイズの増加を確認した。別の合成方法として</p>			

UV 光による光ラジカル重合での合成も可能であることを確認した。イソシアネートについては HDI, MDI をリンカーモノマーに用いて SQ109 との反応系について検討した。ウレタン結合と親和性が高い溶媒であるジメチルホルムアミド(DMF)を用いると透明なゲルを形成した。このため、網目構造との親和性を低下させる目的で、DMF に Toluene を添加した混合溶媒の検討を行ったところ多孔質体が得られた。

第四章では光学的特性の付与として、ビニル基を有するシロキサン、シルセスキオキサン化合物に溝呂木-ヘック反応を用いて、ジアルキルフルオレンユニットの導入を検討した。リンカーモノマーにジアルキルフルオレンを用いることで、蛍光性を有する多孔質高分子の合成が可能であった。テトラビニルテトラメチルルシロキサン(TVMCTS)と 9,9-ジヘキシルフルオレン(DHF)からなる系では、モノマー濃度が 20~40 wt%の範囲で多孔質体が得られた。またモノマー濃度の増加に伴い、微粒子の連続構造から孔を無数に有する共連続構造に変化した。この傾向は側鎖が異なる 9,9-ジオクチルフルオレン(DOF)や 9,9-ジ 2-エチルヘキシルフルオレン(DEHF)を用いた系においても確認された。特性解析ではモノマー濃度の増加に伴う多孔質体の構造変化により、機械強度の増加が確認された。蛍光量子収率の検討ではリンカーモノマーに DEHF, DOF を用いた系ではモノマー濃度の影響がみられなかった。一方で DHF と DOF、または DEHF との共重合体では、TVMCTS-DHF と同様の傾向を示したことから、DHF のモノマー濃度依存性が大きいことを確認した。

本論の検討では、ジョイント・リンカー型を用いた有機-無機ハイブリッド多孔質体の合成を行った。透明ゲルから多孔質体への構造遷移は合成溶媒と網目構造の親和性を制御することが重要な因子であった。また簡易な合成方法の提案及び、機能性の付与も可能であることを明らかにした。将来的にフィルム、粒子、コーティング材料をはじめ 3D プリントによる形状制御を行うことで、センサー材料や分離膜をはじめ様々な機能性材料への展開が可能である。

論文要旨

年 月 日

※ 報告番号	第 号	氏 名	
内容の要旨			

※印欄記入不要