

博士論文

ジョイントーリンカー型有機－無機ハイブリッド
多孔質高分子の合成と特性解析

大学院理工学研究科博士（後期）課程
地域環境システム専攻
学籍番号 NA19504
氏名 宮永 朋治

目次

第一章 緒言	3
1.有機-無機ハイブリッドポリマー.....	3
2.有機-無機ハイブリッド多孔質高分子.....	4
(1) 多孔質高分子材料.....	4
(2) 有機-無機ハイブリッド多孔質高分子材料の開発動向.....	5
(3) 有機-無機ハイブリッド多孔質高分子材料の用途.....	6
3.ジョイント-リンカー型ネットワークポリマー.....	7
(1) ジョイント-リンカー型有機-無機ハイブリッドゲル.....	7
(2) ジョイント-リンカー型多孔質高分子.....	9
本研究の目的と概要.....	10
参考文献.....	13
第二章 ヒドロシル化反応を用いた有機-無機ハイブリッド多孔質高分子の合成	15
緒言.....	15
実験.....	16
合成.....	17
分析.....	17
結果と考察.....	18
溶媒の影響について.....	18
モノマー濃度について.....	21
リンカーモノマーについて.....	24
結論.....	30
参考文献.....	30
第三章 チオール基を含有するシルセスキオキサン化合物を用いた有機-無機ハイブリッド多孔質高分子の合 ..	31
緒言.....	31
実験.....	33
合成.....	34
分析.....	35
結果と考察.....	36
チオール-エン反応を用いた多孔質体の合成.....	36
チオールウレタン反応を用いた多孔質体の合成.....	39
力学的特性解析.....	43
チオール-エン反応を用いて合成した多孔質高分子の熱分解特性.....	44
チオールとイソシアネートにより合成した多孔質高分子の熱分解特性.....	45
結論.....	46
参考文献.....	46

第四章 溝呂木-Heck 反応を用いた蛍光性有機-無機ハイブリッド多孔質高分子の合成と特性解析	47
緒言.....	47
実験.....	48
合成.....	48
分析.....	49
結果と考察.....	49
モノマーによる多孔質構造変化.....	49
圧縮試験による力学的特性解析.....	53
蛍光スペクトル測定.....	54
結論.....	58
参考文献.....	58
第五章 総括	59

第一章 緒言

1. 有機-無機ハイブリッドポリマー

有機物の柔軟性と無機物の強度や耐久性を併せ持つ種々の有機-無機ハイブリッド材料が開発されている。同材料においては、有機材料と無機材料を化学反応により分子レベルのナノオーダーで複合化することで両者の長所を持つ材料となり得る。これらの材料では架橋による力学強度の向上や、特性基の導入による機能の付与も可能であるため、様々な特徴を持つ三次元網目構造を持つネットワークポリマーの合成への展開が可能である。特に含ケイ素化合物を用いた有機-無機ハイブリッド材料の開発が精力的に検討されており、主にゾルゲル反応を利用してメトキシシランよりシロキサン結合形成させたネットワークポリマーの合成例が報告されている。Hammer らはカーボンナノチューブを MMA(methyl methacrylate)及び TEOS(tetraethyl orthosilicate)からなるモノマー溶液に分散させ、炭素鋼の表面に 3-7 μm コートし加熱反応することで耐スクラッチ性の付与に成功している。これは TEOS と MMA により、高架橋密度となる有機-無機ハイブリッドネットワーク中にカーボンナノチューブが分散されているためである¹⁾。また、Gharibi らはポリエチレングリコール、イソシアネート、アミノメトキシシランからなる有機-無機ハイブリッド膜を検討している。これらの膜は末端にメトキシシランを有するポリウレタンのプレポリマーを合成した後に、ゾルゲル反応でネットワークポリマーとすることで、一つの網目構造がシロキサン領域とポリウレタン領域から形成されている。このような構造の分離膜を用いたガス透過率測定では、同材料が二酸化炭素とメタンのガス透過率が異なることに起因する分離性能を有していることを報告している²⁾。

以上のように、ゾルゲル反応を用いた有機-無機ハイブリッド材料の合成は機能性材料を簡便に作製できるという長所を持つが、ゾルゲル反応の特性上 150~200 $^{\circ}\text{C}$ 程度で数時間加熱硬化する必要があるため、生産性が低いという短所が存在する。このため、簡便な合成方法として、シロキサン結合を有する化合物へ付加反応を用いた合成例が報告されている。Miniewicz らはシロキサン材料として 8 つヒドロシシル基を持つ POSS (Polyhedraloligosilsesquioxane)にヒドロシシル化反応を用いてアゾベンゼンを付加させた化合物と PMMA とを混合し、ガラス板にキャスト成膜した。この膜は POSS を添加することによる膜表面に 10-30 μm の凹凸を形成し、UV 照射により屈折率が変化する機能を発現することが報されている³⁾。Laine らは鈴木カップリング反応を用いて、フルオレン官能基化 POSS を合成した。このポリマーはアセトン、酢酸エチルなどの汎用溶媒に溶解し、THF 溶液中では 98%と高量子収率を示すことを報告している。このような付加反応に用いられる含ケイ素化合物はシロキサン結合からなり、かご状、半かご状、ランダム型、はしご型など種々の骨格が存在する(Figure 1)。特にかご状の POSS は側鎖にメチル基やビニル基

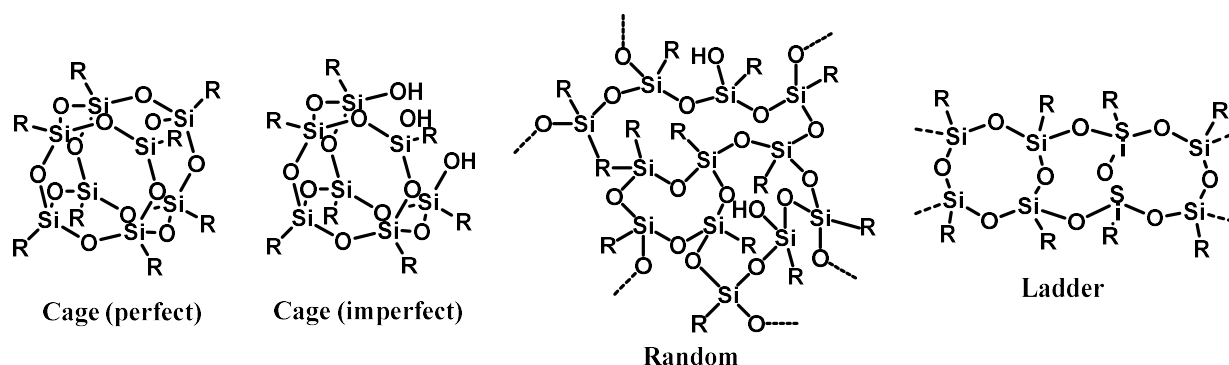


Figure 1 Structure of silsesquioxanes.

などの有機成分を有するため、それ自身が無機化合物と有機化合物の特徴（シリカとシリコンの中間的な性質）を有する。また、POSS の立体的な構造に着目すると、8 つの反応点が立方体の角に均一に存在するため、3 次元網目構造の形成に有用な化合物といえる。

2. 有機—無機ハイブリッド多孔質高分子

（1）多孔質高分子材料

多孔質高分子材料は樹脂バルク中に数 nm～数 μm の孔を持つ材料である。樹脂自体の性質に加えて、孔サイズを制御することで、断熱性や緩衝性、吸着性などの性能を付与できる。身近な材料としては、発泡ウレタンや発泡ポリスチレンが挙げられる。これらの材料は数 μm の孔を有するため、外部からの衝撃を孔が変形することで吸収し緩衝性能を発現している。これらの発泡材料は比較的安価であるため、靴のミッドソール等の緩衝材や、樹脂中に空気を含んでいるため断熱材にも使用される。粒子内に細孔を有するポリスチレンやシリカの粒子などは、吸着材、あるいはカラムに充填することで、たんぱく質の分析や液体分離などに使用されている。

多孔質高分子の合成方法としては、発泡剤を使用する方法や懸濁重合法などが挙げられる。本研究では相分離機構、特にスピノーダル分解機構を用いた重合誘起相分離による合成法に着目した。重合誘起相分離による核生成またはスピノーダル分解機構による多孔質構造の形成機構を Figure 2 に示す¹²⁻¹⁴⁾。モノマー、あるいは反応性ポリマーと溶媒からなる均一溶液は、反応による分子量の向上により相分離を引き起こす。核生成では初期段階で球状に結晶化或いは反応によるマイクロゲルが形成し、その状態が進行することで粒子を形成する。溶剤とポリマー間に界面を生じ、海島構造となることが報告されている。スピノーダル分解機構は、溶媒と濃度ゆらぎを持つ相の界面で領域が生じることを利用する。初期段階において架橋反応などで構造が凍結されると共連続構造を有する多孔質体となる。一方でスピノーダル分解の後期では微粒子の連続構造になる。多孔質体の形状は、温度、反応速度、貧溶媒やポロゲンなどの相分離剤の特性など様々な要因の影響を受ける。

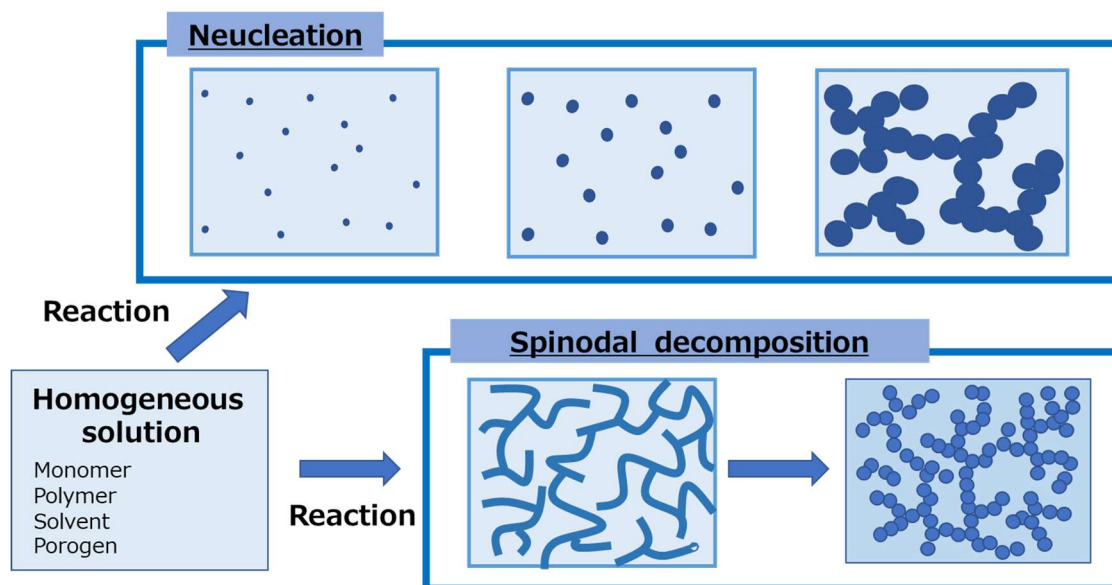


Figure 2 Synthesis of porous polymer by phase separation.

(2) 有機-無機ハイブリッド多孔質高分子材料の開発動向

スピノーダル分解を用いた、有機-無機ハイブリッド多孔質の合成例について、シロキサン結合を有するモノマーと各種クリックケミストリー（主にチオール-エン反応、エポキシとアミンの反応）を用いた反応(Figure 3)によるモノリスカラムの検討がまとめられている^{15,16)}。これらの反応系では相分離化剤であるポロゲンを用いて、多孔質体の検討を行っている。エポキシ基またはアクリレート基を持つ POSS と、ジアミンもしくはジチオールを反応させることで、数 μm の孔サイズを持つ多孔質体の合成が報告されている。POSS を用いた他の例では、相分離を誘発させるポロゲンとしてポリエチレングリコールを用いて、配向性の異なるエチニルベンゼンとのヒドロシリル化反応により多孔質体を形成する報告がある¹⁷⁾。ヒドロシリル基とビニル基を有する POSS を用いた多孔質体の合成検討では、BET(Brunauer-Emmett-Teller)法によりメソポーラスの多孔質体が形成されたことが報告されている¹⁸⁾。また、Okubo らはフリーデルクラフツ反応により多孔質ポリマーを合成し、アルゴンの吸脱着法により、メソポーラス、マイクロポーラスの構造を持つことを報告している(Figure 4)¹⁹⁾。Zheng らは一分子中にヒドロシリル基とビニル基を有する環状のシロキサン化合物を用いたヒドロシリル化反応により、同様にメソポーラス構造を有する多孔質ポリマーの合成を行っている²⁰⁾。この報告例は、数段階の合成を経てマクロモノマーの官能基化を行うことで 1 分子から多孔質体を合成できるという利点がある。以上のように、これまでの POSS を用いた多孔質材料は、主にメソポーラス領域の細孔を有する材料であり、その合成方法は非常に簡便である場合が多いため、種々の用途への応用の可能性が期待される。一方で、その合成にはポリエチレングリコールなどポロゲンの添加が必要であるため、ポロゲン自体が多孔質中に残存してしまう可能性があり、完全に除去するためには詳細な除去プロセスの検討が必要である。

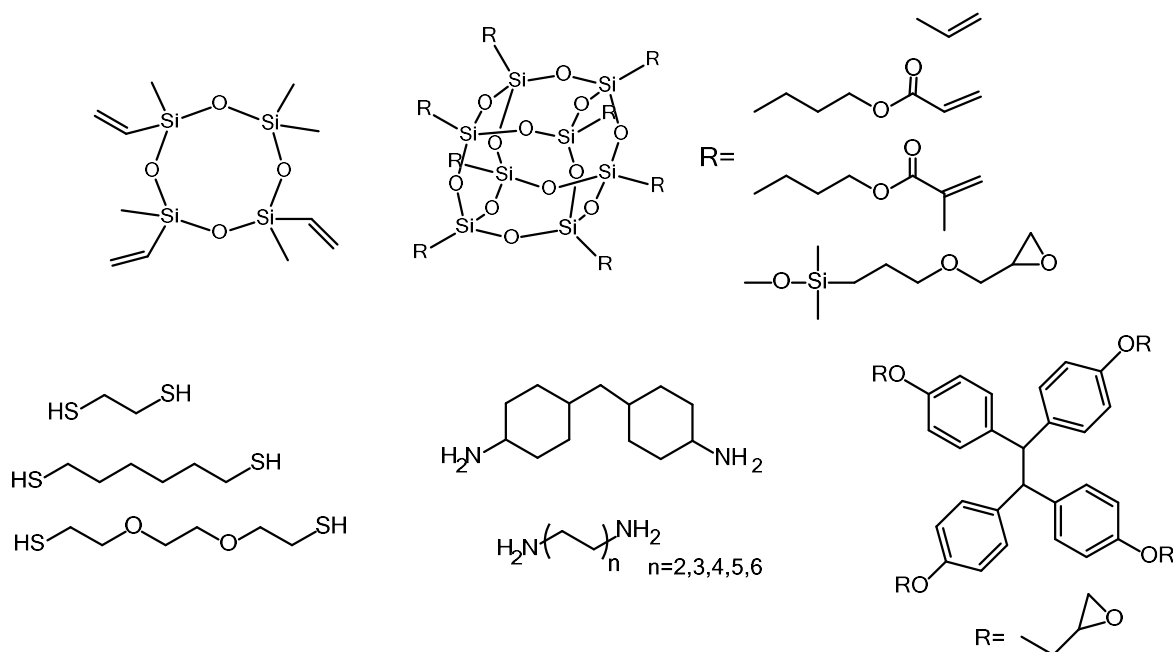


Figure 3 Various monomers used for synthesis of organic-inorganic hybrid porous polymers^{15,16)}.

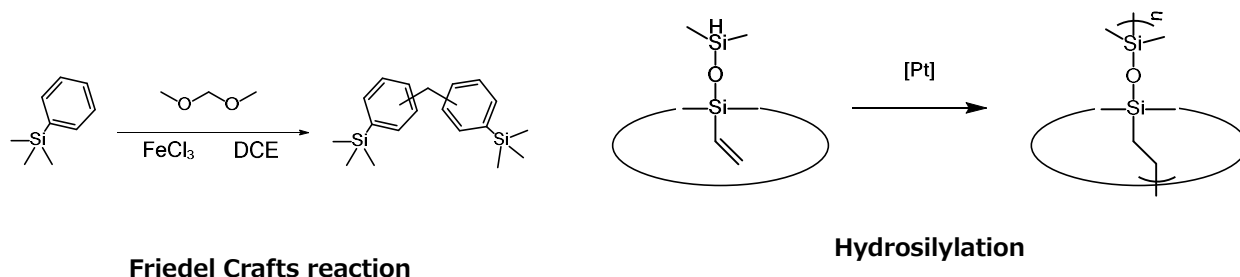


Figure 4 Synthesis of organic-inorganic hybrid porous polymers by means of Friedel Crafts reaction ¹⁹⁾.

(3) 有機—無機ハイブリッド多孔質高分子材料の用途

有機—無機ハイブリッド多孔質高分子の応用例としては、カラム材料への応用が多数検討されている^{20,21)}。例としては、エポキシ化 POSS の開環重合を用いて多孔質体を合成し、水と溶剤の分離が可能なカラム材料の評価が報告されている。本報告ではさらにチオール基やアミンとの反応を用いることで、多孔質表面の親水性の制御を行ったモノリス構造を有するカラムを作製している。その他の用途としては、コーティング材料^{22,23)}への応用も検討されている。ビニルメトキシランのゾルゲル反応を用いてシリカ基板ディップコートすることで、反射防止コーティングを施すことができる。この技術では多孔質体の孔サイズを制御することで透明性の光学的特性がコントロール可能である。このように、ディップコートなどによる多孔質体の表面被覆によるベース基板やフィルム材料の機能化も容易に行うことが可能である。カラム材料などにはポロゲンを用いた多孔質体の応用は比較的簡便に行えるが、コーティング材料やキャストフィルムなどに応用を行う場合はポロゲンの除去などが必要であり、現実的な製造は難しく、複数回の浸漬を経るディップコートが主として検討されている。またポロゲンを用いない方法としてはゾルゲル反応があるが、100～200℃で数時間の加熱硬化が必要である。このため、ポロゲンを用いずに反応系での溶媒と網目構造の親和性、反応速度を制御することが出来ればロール to ロールでの生産が可能となり、コストに見合う材料が作製できるものと考えられる。特に反応性の高い 2 液を低粘度で混合し、カーテンコート、ダイスコートなどの塗布技術を用いることが出来れば、新しい多孔質体コートを含むフィルム材料への展開が期待される(Figure 5)。

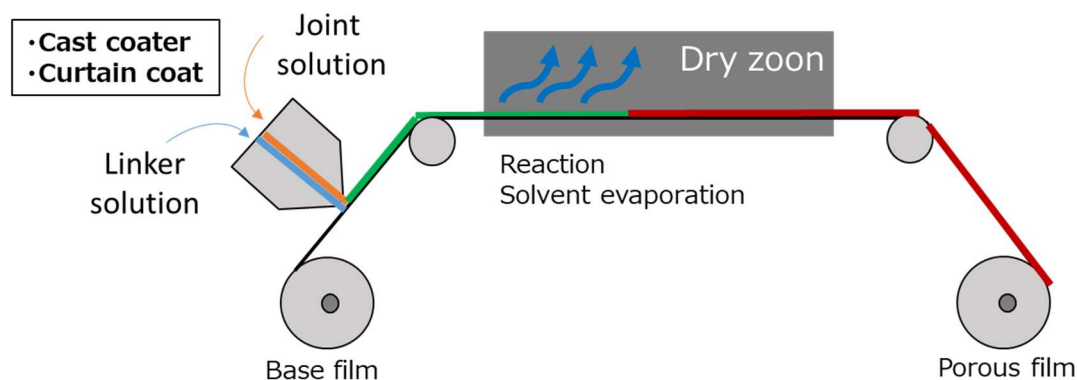


Figure 5 Roll to roll production system of coating or cast film.

3. ジョイント-リンカー型ネットワークポリマー

(1) ジョイント-リンカー型有機-無機ハイブリッドゲル

当研究室では、2つ以上の官能基を有する含ケイ素低分子を化学反応により組み合わせた、高架橋密度の有機-無機ハイブリッドネットワークポリマーの合成を検討してきた。同ポリマーは架橋点の機能を持つジョイントモノマーとそれらをつなぐリンカーモノマーとの付加反応により三次元網目構造を形成するのが特徴である。本論文ではこれをジョイント・リンカー型と定義する(Figure 6)。これらのモノマーを付加する化学反応の一つとして、ヒドロシリル化反応に着目した検討を報告している。具体的には、溶媒にトルエンを用い、ジョイントモノマーとして、1,3,5,7-tetramethylcyclotetra-siloxane (TMCTS)、1,3,5,7,9,11,13,15-octakis(dimethylsilyloxy)pentacyclo[9,5,1,1,1,1]octasilsesquioxane (POSS)と、それらを繋ぐリンカーモノマーにアルキル鎖長の異なる 1,5-hexadiene (HD)、1,7-octadiene (OD)、1,9-decadiene (DD)のいずれかを用いた有機-無機ハイブリッドゲルの合成と構造制御を検討した(Figure 7)。得られたゲルについて、走査型光顕微散乱装置(SMILS)による網目構造解析を行った結果、高い透明性と 1~2 nm の均質な網目構造を有することが明らかになった⁵⁾。また、2種類の異なるジョイント分子やリンカー分子を同時に用いてヒドロシリル化反応(co-gelation)を行い緻密な網目サイズの制御が可能であることを報告している⁶⁾。さらに UV 照射によりヒドロシリル化反応を進行する Pt(acetylacetonate)₂ を用いた反応では、ゲルのパターンニングが可能であった⁷⁾。

ジョイント・リンカー型ゲルはナノサイズの均質な網目構造を有することが特徴の一つである。この特徴からアルミナ基板に本ゲルをディップコートした分離膜の検討では、分子の大きさによる分離が可能であり、特にトルエンを選択的に透過することがわかった⁸⁾。これらの有機-無機ハイブリッドゲルの高性能化、高機能化として、力学的特性の向上や光学的特性の付与を検討している。力学的強度の向上については semi-IPN(inter penetrating network)ゲルを検討しており、ポリスチレンを共存させた semi-IPN ゲルはヤング率が 2 倍程度向上することが分かった。また光学的特性の付与についても、蛍光物質として低分子のピレンや高分子のポリフルオレンなどの発光材料を内包することで、濃度消光が抑制され蛍光強度の増加⁹⁾¹⁰⁾や FRET(Fluorescence Resonance Energy Transfer)がゲル中で生じることが報告されている¹¹⁾。

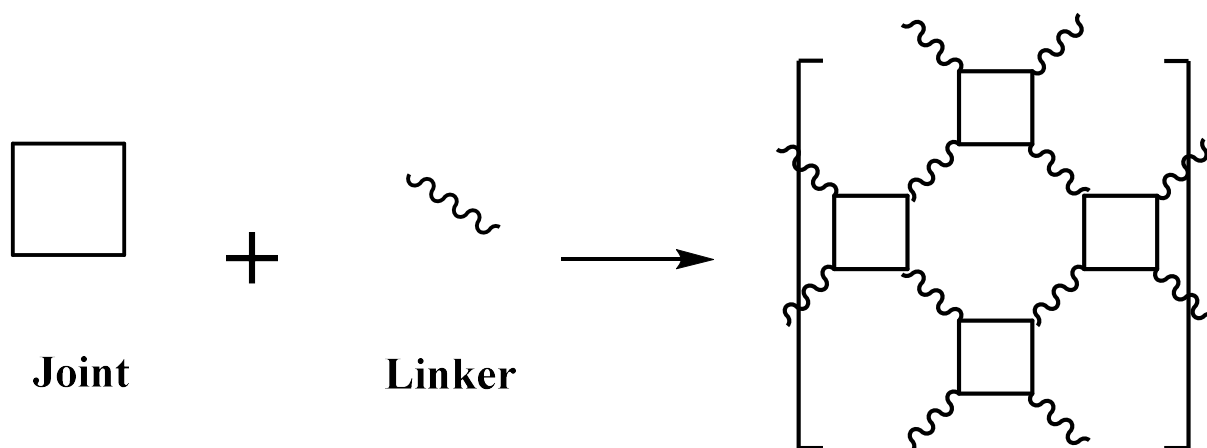
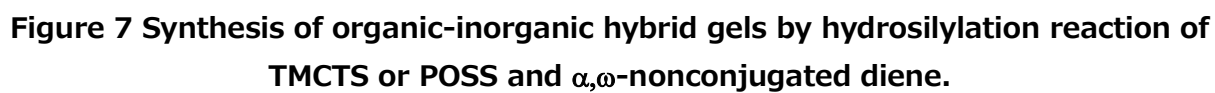


Figure 6 Joint-Linker type network polymer.



(2) ジョイント-リンカー型多孔質高分子

当研究室では、ジョイント-リンカー型ネットワークポリマーの合成を利用した多孔質体の合成についても検討している。例として、アクリレート基とアミン基とのマイケル付加反応を用いた系で共連続構造を有することを報告している。得られた多孔質体は DMSO 中で 크리스チャンセンフィルター効果により呈色し、温度により色が変化することを確認している²⁵⁾。同様にアクリレートとチオール基とのチオール-エン反応では、スピノーダル分解を経由した粒子凝集構造を形成することを報告している²⁶⁻²⁷⁾。また、この粒子の凝集構造はスピノーダル分解の後期において生成するものと考えられ、特にモノマー濃度と反応性の影響により、共連続構造から遷移した粒子の凝集構造を形成しているものと推測される(Figure 8)。他の例としては、多官能フェノールとビニル基の付加反応²⁸⁾、溝呂木-Heck 反応を用いた多孔質ポリマーの合成も報告している。上記の通り、ジョイント-リンカー型のネットワーク形成反応を用いた多孔質体の合成は、有機溶媒中にモノマーを混合して均一な反応溶液とした後、重合反応を行うことで得られる。特にポロゲンの添加などを必要せず簡便に多孔質体を得られることが同方法の最大の利点である。

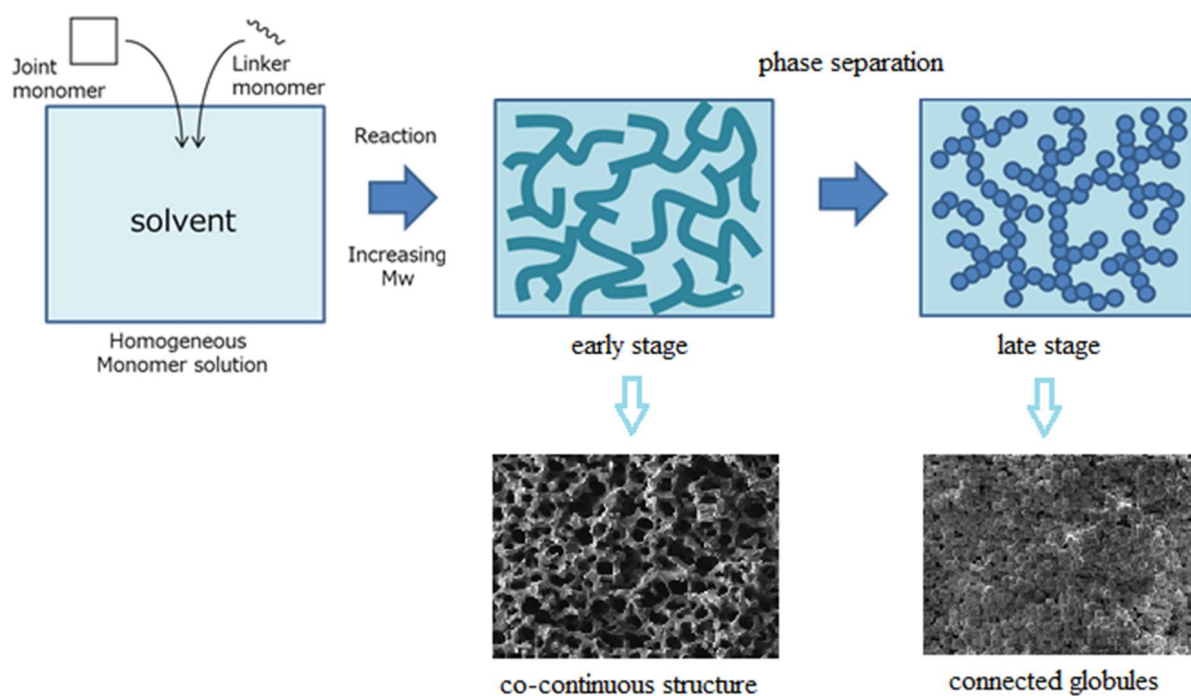


Figure 8 Synthesis of joint-linker type porous polymer by spinodal decomposition.

本研究の目的と概要

ジョイント・リンカー型の反応は、低分子の 2 種のモノマーの付加反応により網目構造を形成するため、形成される網目構造は均質かつ高架橋密度となる特徴を持つ。このため、反応溶媒の溶解度パラメーター（SP 値）を変更し網目構造との親和性を制御することで、これまでの検討で均質なゲルとなっていた材料を多孔質体に遷移させることが可能と考えた。これまでのジョイント・リンカー型の反応では、ポロゲンを用いない多孔質体の合成が可能であることから、将来的にコーティング材料などへの応用が期待される。本研究では、特にジョイント分子とリンカー分子の構造とそれらを繋ぐ反応で生成する架橋点の分子構造に着目し、モノマー濃度と反応溶媒の SP 値を調整した反応誘起相分離の制御を検討した。ジョイントモノマーにはシロキサン、シルセスキオキサン骨格を有し、ヒドロシル基、ビニル基、またはチオール基を有する化合物を用いて、これらの官能基と反応するリンカーモノマーを選定することで、様々な架橋点を有する有機-無機ハイブリッド多孔質体の合成を行った。

第二章では、すでに有機-無機ハイブリッドゲルが生成することを報告している、シロキサン、シルセスキオキサン化合物と α,ω -非共役ジエンであるヘキサジエンとのヒドロシリル化反応で合成されるポリマーについて、混合溶媒を用いて SP 値を制御した有機溶媒中で均質な透明ゲルから多孔質体の構造遷移について検討した。ヒドロシリル化反応より形成される Si-C 結合は低極性であり、疎水性を有する(Figure 9)。このため高 SP 値の混合溶媒中で合成を行うことで、スピノーダル分解による相分離が生じ、透明なゲルから多孔質体への遷移が可能であると考えた。さらに反応系の最適化を行い、新たに側鎖や主鎖の構造が異なる炭素二重結合を有するリンカーモノマーを用いて、多孔質の孔サイズの制御を検討した。

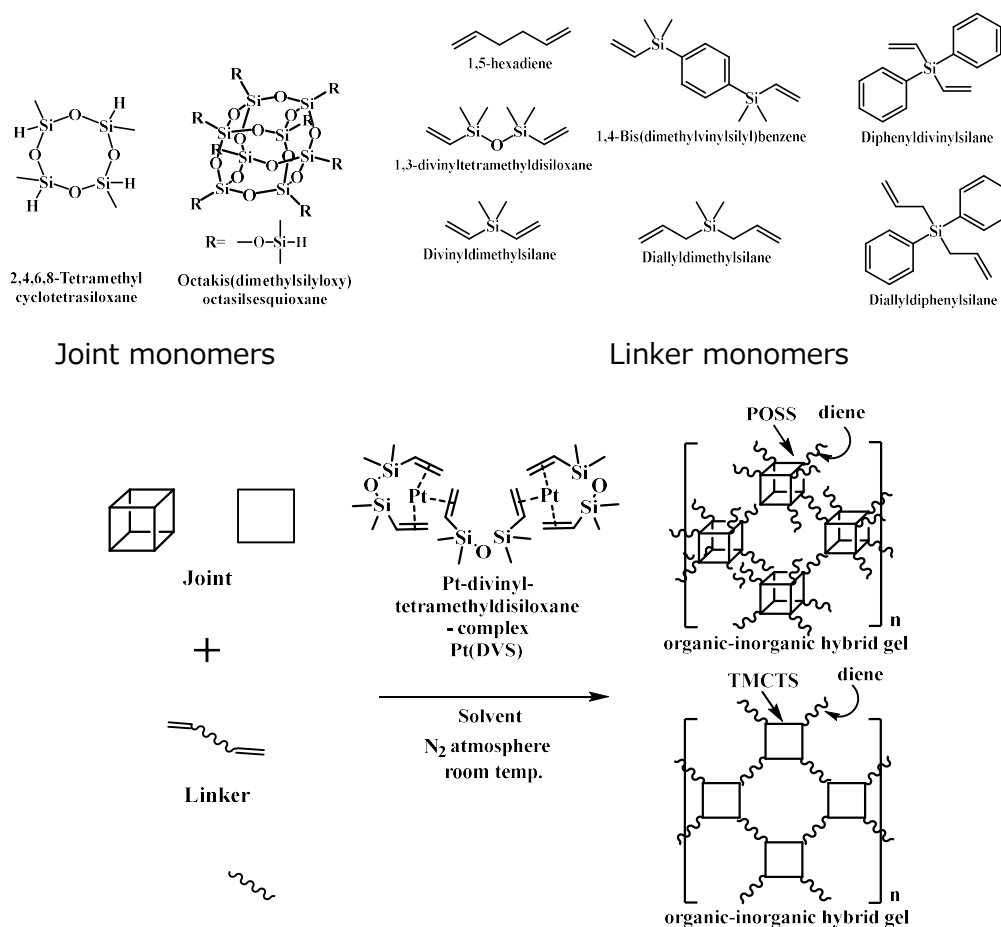


Figure 9 Reaction scheme of hydrosilylation reaction of joint and linker monomers.

第三章では簡便な多孔質体の合成方法として、チオール基を有するランダム型シルセスキオキサン化合物と、ジオレフィン、ジアクリレートとのチオール-エン反応、ジイソシアネートを用いた付加反応について検討を行った。チオール-エン反応から形成されるチオエーテル基は比較的低極性な架橋点であるのに対して、イソシアネートとの反応では高い水素結合性を有する架橋点が生成する。本検討では、架橋点構造の違いが多孔質形成及び力学的特性と耐熱性に与える影響について検討した。特にジョイントモノマーにチオール基を有するランダム型シルセスキオキサン化合物を用いた多孔質体の合成の検討例はなく、また同じリンカー分子から上記のように架橋点の特徴が異なる構造の多孔質体の合成の検討は網目構造の多様化の観点からも有用であると思われる。チオール-エン反応の系については、リンカー分子にヘキサジエンまたはジアクリレートを用いた検討を行った(Figure 10)。ジイソシアネートを用いた付加反応では、リンカー分子に HDI と MDI を用いた多孔質体の合成を行い、それぞれ架橋点の構造が形成される多孔質体の形態に及ぼす影響について比較検討を行った(Figure 11)。

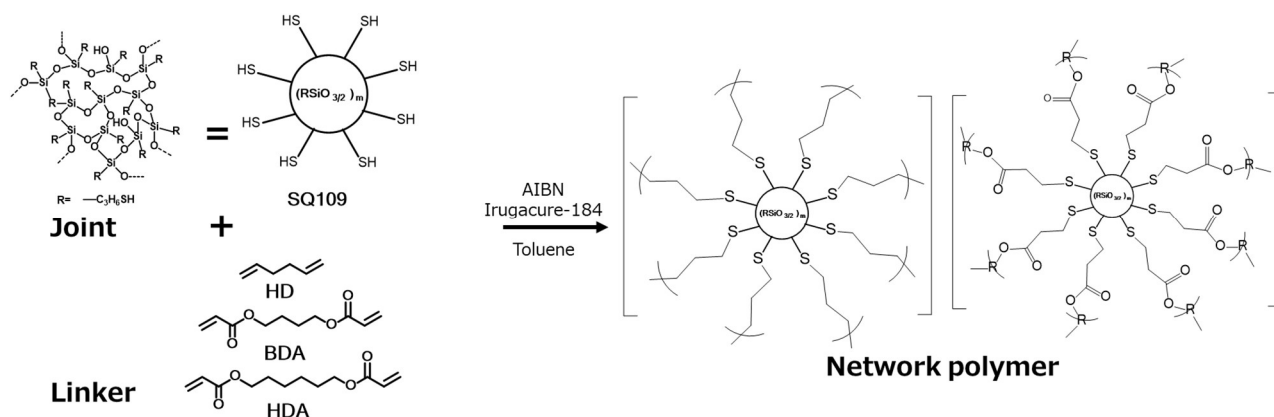


Figure 10 Reaction scheme of thiol-ene reaction of joint and linker monomers.

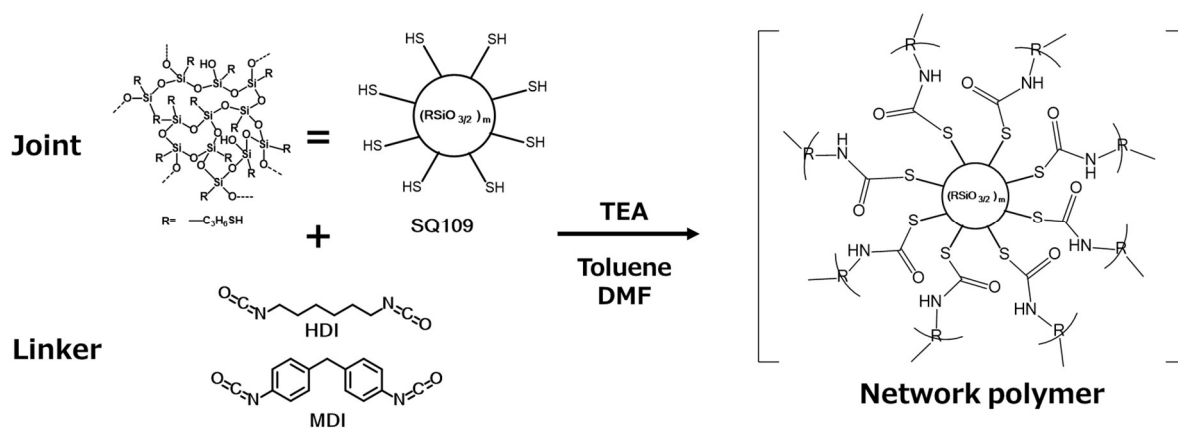


Figure 11 Reaction scheme of thiol-isocyanate reaction of joint and linker monomers.

第四章では有機—無機ハイブリッド多孔質体への光学的特性の付与を検討した。リンカーモノマーとして蛍光発光特性を有するジアルキルフルオレンを用いて、溝呂木—ヘック反応によりビニル基を有する環状シロキサン化合物、またはかご状シルセスキオキサンとの重合を検討した(Figure 12)。ジョイント・リンカー型の反応を用いることで、ジョイントモノマーに対して交互に剛直なフルオレンが反応するため、濃度消光の低減による発光特性の向上と力学的特性を向上した多孔質体が合成可能であると考えた。さらに側鎖のアルキル基に着目しヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル基といった嵩高さの異なるフルオレン分子を用いた検討及び、共重合の検討も行った。

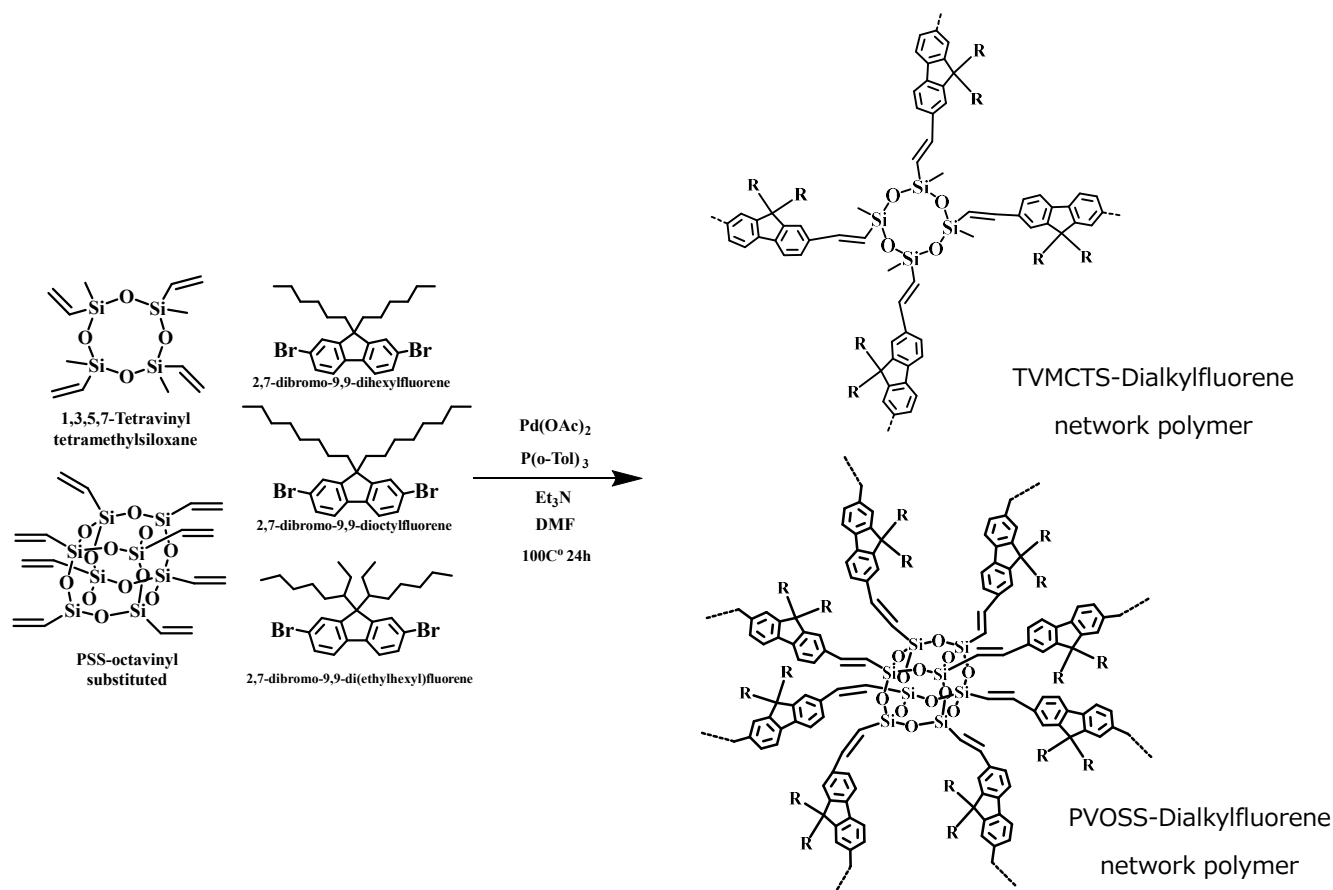


Figure 12 Reaction scheme of Mizoroki-Heck reaction of TVMCTS, PVOSS and 2,7-dibromo-9,9-dialkylfluorene.

参考文献

- 1) S. V. Harb, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, K. M. Knowles, P. Hammer **ACS Appl. Mater. Interfaces.**, 8 (2016) 16339–16350
- 2) R. Gharibia, A. Ghadimi*, H. Yeganehc, B. Sadatniad, M. Gharedaghib **Journal of Membrane Science.**, 548 (2018) 572–582
- 3) A.Miniewiczza, M.Tomkowiczza, P.Karpinskia, L.Sznitkoa, B.Mossety-Leszczakb, M.Dutkiewiczzc **Chemical Physics.**, 456 (2015) 65–72
- 4) C.M. Brick, Y. Ouchi, Y. Chujo, M. R. Laine **Macromolecules** 38 (2005) 4661–4665
- 5) N. Naga, E. Oda, A. Toyota, K. Horie, H.Furukawa **Macromol. Chem. Phys.**, 207 (2006) 627–635
- 6) N. Naga, E. Oda, A. Toyota, H. Furukawa **Macromolecular Chemistry and Physics.**, 208 (2007) 2331– 2338
- 7) N. Naga, Y. Kihara, T. Miyanaga, H. Furukawa **Macromolecules.**, 42 (2009) 3454–3462.
- 8) A. Ikeda, Y. Tokunaga, J. sasama, E. Matsuyama, N.Naga, M. Nomura **Kobounshi Ronbunshu.**, 71 (2014) 242–248
- 9) N. Naga, T. Miyanaga, H. Furukwawa **Polymer** 51 (2010) 5095–5099
- 10)N. Naga, T. Miyanaga, H. Furukwawa **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry** 52(7) (2014) 973–984
- 11) N. Naga, S. Hashimoto. T. Miyanaga, H. Furukawa **Macromol. Chem. Phys.**, 217 (2016) 2671–2678
- 12) K. Nakanishi **Journal of Porous Materials** 4 (1997) 67–112
- 13) T. Inoue **Proa. Polym. Sci.**, 20 (1995) 119–153
- 14) K. Kanamori, J. Hasegawa, K. Nakanishi, T. Hanada **Macromolecules** 41 (2008) 7186–7193
- 15) C. E. Hoyle, C. N. Bowman **Angew. Chem. Int. Ed.** 49 (2010) 49 1540–1573
- 16) Z. Liu, J. Ou, H. Zou **Trends in Analytical Chemistry** 82 (2016) 89–99
- 17) Z. Liu, S. Ma, L. Chen, J. Xu, J. Ou, M. Ye **Mater. Chem. Front.** 3 (2019) 851–859
- 18) J. J. Morrison, C. J. Love, B. W. Manson, I. J. Shannon, R. E. Morris **J. Mater. Chem.**, 12 (2002) 3208–3212
- 19) S. Seo, W. Chaikittisilp, N. Koike, T. Yokoi, T. Okubo **Microporous and Mesoporous Materials** 278 (2019) 212–218
- 20) Z. Liua, J. Oua, H. Lina, H. Wanga, J. Donga, H. Zou **J. Chromatogr. A** 1342 (2014) 70–77
- 21) F. Alves, I. Nischang **J. Chromatogr. A** 1412 (2015) 112–125
- 22) X. Zhang, W. Lin, J. Zheng, Y. Sun, B. Xia, L. Yan, B. Jiang **J. Phys. Chem. C** 122 (2018) 596–603
- 23) Y. Zhi, X. Sun, N. Li, S. Yuan, Z. Wang, L. Jin, J. Hang, L. Shi **Journal of Alloys and Compounds** 743 (2018) 756–762
- 24) J. Han, S. Zheng **Macromolecules** 41 (2008) 4561–4564
- 25) N. Naga, R. Michida, S. Kudo, Y. Nagami, K. Moriyama, H. Nageh, H. Furukawa, T. Nakano

Materials Today Communications 18 (2019) 153–162

26) N. Naga, S. Fujioka, D. inose, K. Ahmed, H. Nageh, T. Nakano ***RSC Adv.***, 10 (2020) 60–69

27) N. Naga, K. Hasegawa, H. Nageh, T. Nakano ***Polymer Bulletin (Heidelberg, Germany)***

Published: 03 December 2019 [Ahead of print]

28) N. Naga, Y. Sugano, A. Senda ***International Journal of Chemistry*** 9 (2017) No.3

第二章 ヒドロシリル化反応を用いた有機-無機ハイブリッド多孔質高分子の合成

緒言

これまでの研究において、ジョイント・リンカー型のゲルの合成例として、ヒドロシリル化反応を用いた透明なオルガノゲルの合成を報告してきた。具体的には、ジョイントモノマーとしてヒドロシリル基を有する環状シロキサン化合物及びかご状のシルセスキオキサン化合物、リンカーモノマーとして二重結合を有する α,ω -非共役ジエンを用いて、Pt 触媒によりヒドロシリル化反応を行い有機-無機ハイブリッドゲルを合成した。溶媒にトルエンを用いたゲルは透明であり、そのメッシュサイズは走査型顕微光散乱装置による測定によって 1~2 nm 程度の網目サイズを持つことが報告されている^{1,2)}。また UV 光を用いたフォトヒドロシリル化反応で得られたゲルにおいても均質な網目構造を有することを報告している³⁾。

本章では上述の均質でナノメートルサイズの網目構造を有する有機-無機ハイブリッドゲルについて、合成溶媒とリンカー分子の検討を新たに行い、網目構造との親和性の制御により、スピノーダル分解による多孔質体の合成を検討した。具体的には、合成溶媒にトルエンと、シロキサン化合物に対して貧溶媒であるメタノール、アセトンを追加して SP 値を増加させた混合溶媒を用いた。このような反応系ではヒドロシリル化により網目構造の形成過程で、スピノーダル分解による相分離を引き起こしながら多孔質体が形成されることが期待される。また、リンカーモノマーとしては、分子鎖長、反応性が異なる 1,5-Hexadiene、主鎖にフェニルやシロキサン、側鎖にフェニルやメチル基を有するジビニル、ジアリルシラン化合物化合物を選択した(Figure 2-1)。これらを組み合わせたヒドロシリル化反応を行い(Figure 2-2)、多孔質体が生成する条件検討と得られた多孔質の構造解析を行った。

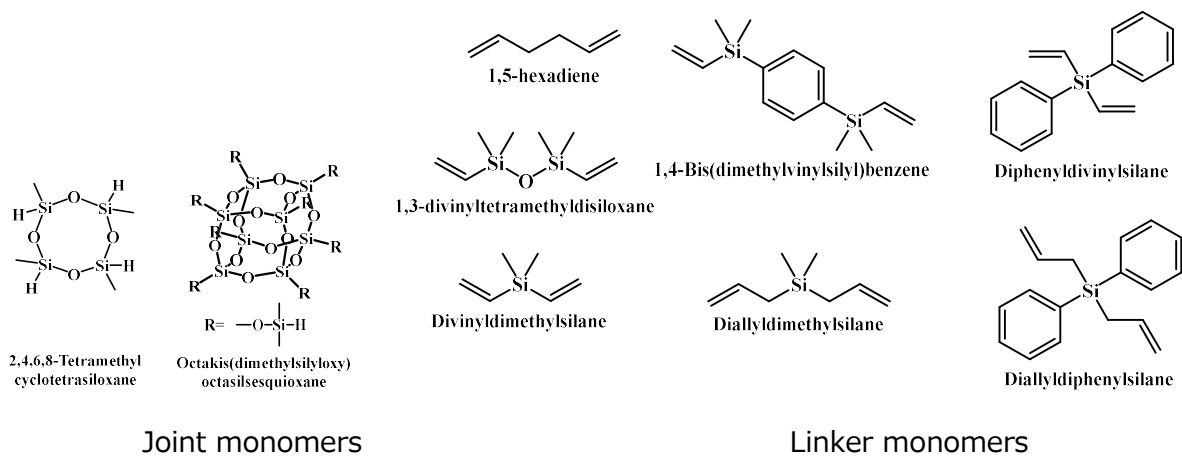


Figure 2-1 Joint and linker monomers used in the experiments.

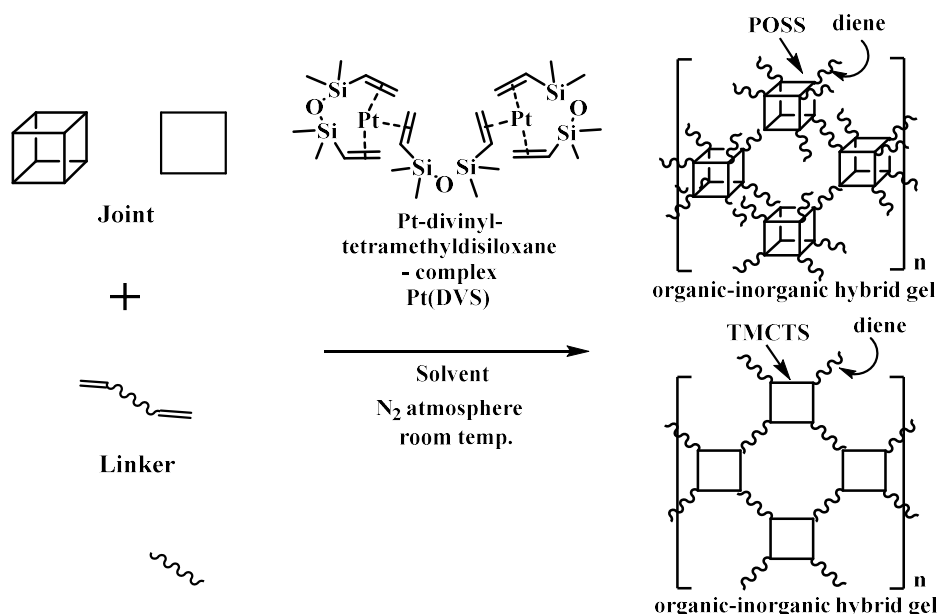


Figure 2-2 Reaction scheme of hydrosilylation reaction of joint and linker monomers.

実験

下記に用いた試薬を記載する。

- 1) 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS)
東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。
- 2) 1,3,5,7,9,11,13,15-Octakis(dimethylsilyloxy)pentacyclo[9,5,1,1,1,1]octasilsesquioxane (POSS)
東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。
- 3) 1,5-Hexadiene (HD)
東京化成工業株式会社より購入した。窒素雰囲気下にて水素化カルシウムを用いて脱水、4 h 還流後、蒸留を行った。
- 4) 1,3-Divinyltetramethyldisiloxane(DVTMDS)
東京化成工業株式会社より購入した。
- 5) 1,4-Bis(dimethylvinylsilyl)benzene(DVSB)
信越化学工業会社より購入したものをそのまま使用した。
- 6) Didivinyldiphenylsilane(DVDPhS)
シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社より購入したものをそのまま使用した。
- 7) Divinyldimethylsilane(DVDMS)
Gelest 社より購入したものをそのまま使用した。
- 8) Diallyldimethylsilane(DADMS)
東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。
- 9) Diallyldiphenylsilane(DADPhS)
シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社より購入したものをそのまま使用した。
- 10) Pt(0)-1,3-Divinyltetramethyldisiloxane complex(Pt[DVS])
東京化成工業株式会社より購入したものを脱水した Toluene を用いて 0.6 mM 溶液を調整した。

11) Toluene

関東化学株式会社より購入した。窒素雰囲気下にて水素化カルシウムを用いて脱水、6 h 還流後、蒸留を行った。

12) Methanol

関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。

13) Acetone

関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。

合成

POSSとHDとのヒドロシリル化反応によるネットワークポリマーの合成と評価

例として POSS と HD を用いた反応系（モノマー濃度：10 wt%）の合成方法を説明する。窒素雰囲気下、室温にて、1 ml アンプル管に POSS 15.2 mg (14.8 mmol)、HD 7.1 μ l (4.9 mg, 59.3 mmol)、Toluene 83.3 μ l (72.3 mg)、Methanol 103.3 μ l (81.9 mg)を加え、ボルテックスミキサーで攪拌し、均一な反応溶液を調製した。別途調製した Pt(DVS)の Toluene 溶液(0.6 mM)を 20 μ l 加え（[Pt] / [HD] = 1×10^{-5} mol/mol）、室温で 24 h 静置した。50 ml のスクルー管にメタノールを 40 ml 程度注ぎ、生成したポリマーを投入し、6h 超音波洗浄して溶媒置換を行った。得られた多孔質については、室温で風乾、減圧乾燥後、FT-IR を用いた分子構造解析と SEM による表面構造観察を行った。

混合溶媒の SP 値

各溶媒の SP 値と体積比の積より算出した。下記に式を示す。

$$\sigma_{\text{mix}} = \sigma_1 \cdot \phi_1 + \sigma_2 \cdot \phi_2 \quad (1)$$

[σ :溶媒の SP 値、 ϕ :体積比]

σ : トルエン 8.8 (cal/cm^3)^{1/2}, メタノール 14.5 (cal/cm^3)^{1/2}, アセトン 10.0 (cal/cm^3)^{1/2}

分析

FT-IR 測定(フーリエ変換赤外分光光度計)

メーカー名: Shimadzu 製 IRAffinity-1S、ATR ユニット使用

積算回数 20 回、吸光度測定、アポタイズ関数 Happ-Ganzel、測定範囲 400~4000 cm^{-1}

走査電子顕微鏡観察 (FE-SEM)

日本電子株式会社 JSM-7600F

加速電圧 3 kV

結果と考察

溶媒の影響

トルエン溶媒中で、ジョイントモノマーとして POSS または TMCTS、リンカーモノマーとして HD を用いて Pt 触媒によるヒドロシリル化反応を行うと透明なゲルが生成した。これはシリコン系の材料がトルエンのような SP 値の低い無極性溶剤に溶解しやすいため、反応中でもモノマーが溶解・分散しやすく、反応後のネットワークポリマーも均一に膨潤し、均質な構造のゲルを形成したものと考えられる。一方で、シリコン系の材料は SP 値が高い極性溶剤、例えばメタノールには溶解しない。そこで、溶媒に SP 値を制御したトルエンとメタノールの混合溶媒を用い、ヒドロシリル化反応によるネットワーク構造の形成過程で相分離を誘発させることにより、多孔質体の形成を検討した。

本検討の詳細な結果を Table 2-1 に示す。反応には SP 値を $8.8 \sim 12.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ に調製した混合溶媒を用いた。モノマー濃度が 15 wt% の POSS-HD の系について、SP 値をトルエンの $8.8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ からトルエン／メタノール混合溶媒の $9.7, 10.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ と増加させると、反応物が徐々に白濁した(Figure 2-3)。これはヒドロシリル化反応に伴うネットワークの形成時に相分離が誘発されたことによるものと推測される。SP 値が $9.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ のトルエン／メタノール混合溶媒中で合成した半透明ゲルは乾燥後には透明になった。これは溶媒除去の過程でネットワークの収縮により構造が合一化されたものと推測される。一方で SP 値 $10.5 \sim 11.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ のトルエン／メタノール混合溶媒を用いて合成したポリマーは乾燥後も白色のままであった。これは光散乱によるものと考えたため、SEM による観察を行ったところ、多孔質体であることが分かった(Figure 2-4 A~F)。トルエン／メタノール混合溶媒の SP 値を $12.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ まで増加させると POSS が不溶となった。また、トルエン、メタノール混合溶媒にさらにアセトンを追加し、SP 値を $10.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ に調整した 3 元混合溶媒を用いた検討においても、同様に多孔質体が生成することが分かった(Figure 2-4 I)。この結果から、多孔質体の形成には溶媒中のメタノールに由来する OH 基のような極性基の存在よりも、SP 値の影響が大きいものと考えられる。

TMCTS-HD の系 (モノマー濃度: 15 wt%) では SP 値をトルエンの $8.8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ からトルエン／メタノール混合溶媒の $9.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ に変化させるとゲルからゾルになり、溶媒とオイル状の相分離が観察された。これは、TMCTS は POSS と比較して低分子で架橋点数が少ないため、十分なネットワークが形成される前に相分離が生じてしまったものと推察される。このためネットワーク形成を生じやすいようにモノマー濃度を増加した反応を検討した。モノマー濃度が 25 wt% の反応系では、白濁したゲルが生成したが、溶媒除去過程で透明となった(Figure 2-4 G,H)。これは、上記の SP 値が $9.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ のトルエン／メタノール混合溶媒で生成した POSS-HD ゲルと同様の現象が起こったものと考えられる。

得られたポリマーについて SEM による構造の観察を行った。倍率 1000~10000 倍で撮影した SEM 写真を Figure 2-4 (A~H) に示す。SP 値が $10.5, 11.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ のトルエン／メタノール混合溶媒で合成した POSS-HD ポリマーの倍率 10000 倍の SEM 写真では 200~300 nm 程度の空孔が観察された(Figure 2-4 A~F)。一方、SP 値 $9.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ のトルエン／メタノール混合溶媒で合成した乾燥後に透明になった POSS-HD ポリマーは、砂状の表面を有しており、多孔質構造は確認できなかった(Figure 2-4 G,H)。



Figure 2-3 Photos of POSS-HD network polymers after reaction.

Table 2-1 Effect of SP value of the reaction solvent on the production state of network polymer synthesized by hydrosilylation reaction of POSS, TMCTS-HD.

Run	Joint	Linker	Solvent 1	Solvent 2	Solvent 3	Ratio (vol.%)	Solvent SP value (cal/cm ³) ^{1/2}	Monomer conc. (wt%)	State	SEM
1	POSS	HD	Toluene	-	-	-	8.8	15	Transparent gel	-
2	POSS	HD	Toluene	Methanol	-	85/15	9.7	15	Translucent gel	Bulk
3	POSS	HD	Toluene	Methanol	-	70/30	10.5	15	White gel	Porous
4	POSS	HD	Toluene	Methanol	-	50/50	11.7	15	White gel	Porous
5	POSS	HD	Toluene	Methanol	-	30/70	12.9	15	White precipitate (POSS insoluble)	-
6	POSS	HD	Toluene	Methanol	Acetone	50/25/25	10.6	15	White gel	Porous
7	POSS	HD	Toluene	Methanol	Acetone	20/20/60	10.7	15	White gel	Porous
8	TMCTS	HD	Toluene	-	-	-	8.8	15	Transparent gel	-
9	TMCTS	HD	Toluene	Methanol	-	85/15	9.7	15	Sol	-
10	TMCTS	HD	Toluene	Methanol	-	50/50	11.7	10	Sol	-
11	TMCTS	HD	Toluene	Methanol	-	50/50	11.7	15	Sol	-
12	TMCTS	HD	Toluene	Methanol	-	50/50	11.7	25	White gel	Bulk

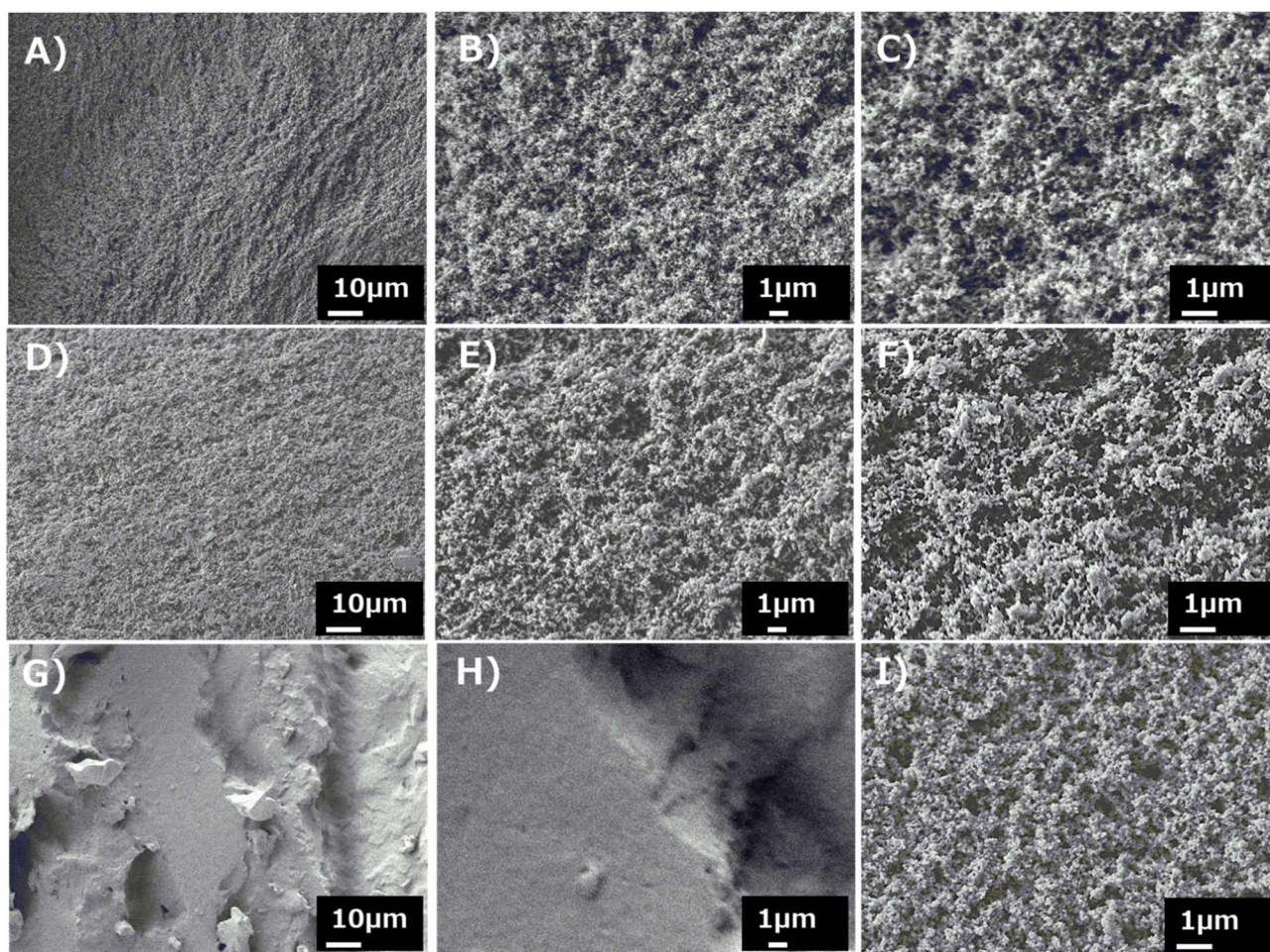


Figure 2-4 SEM images of POSS – HD polymers, monomer concentration: 15 wt%, A)~C): SP value; 11.7 (cal/cm^3)^{1/2} (Toluene/Methanol = 50/50 vol./vol.), D)~F): SP value; 10.5 (cal/cm^3)^{1/2} (Toluene / Methanol = 70/30 vol./vol.), G) & H): SP value; 9.7 (cal/cm^3)^{1/2} (Toluene / Methanol = 85/15 vol./vol.), I): SP value; 10.6 (cal/cm^3)^{1/2} (Toluene/Methanol/Acetone = 20/20/60 vol./vol./vol.).

モノマー濃度の影響

POSS-HD 系についてモノマー濃度を 5 wt%～35 wt%に段階的に変化させた時の、生成ポリマーの構造変化を検討した(Table 2-2, Run 13-17)。溶媒は上述の SP 値が $11.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ のトルエン／メタノール混合溶媒 (Toluene/Methanol = 50/50 vol./vol.)を用いた。モノマー濃度が 10-35 wt%の反応で得られたポリマーについて、FT-IR 測定による分子構造解析を行なった(Figure 2-5)。いずれのポリマーにおいても Si-H 基由来のピーク ($2100\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$)及び、C=C 結合由来のピーク($1640\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$)が観察されなかったことから、反応は定量的に進行していることが明らかになった。

モノマー濃度が 5 wt%の反応系では白色の沈殿が生じ、10 wt%以上のモノマー濃度の反応系では白色ゲルが生成した。これらのポリマーの乾燥後の SEM 観察を行った(Figure 2-6)。モノマー濃度が 5 wt%, 10 wt%の反応で得られたポリマーは、直径が $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子が凝集した構造となるのに対して、モノマー濃度が 15 wt%と 25 wt%の反応で得られたポリマーでは直径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が連結した 200 nm～300 nm の孔を有する多孔質構造であった。また、モノマー濃度が 35 wt%の反応で得られたポリマーは、多孔質構造を有しているが、そのサイズは小さく SEM 観察では詳細な構造の同定が困難であった。

以上の SEM 観察の結果は SP 値 $11.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ のトルエン／メタノール混合溶媒を用いた反応系において、モノマー濃度を変化させることで反応の進行に伴う相分離状態と、その後の架橋反応による構造固定化挙動が変化したことによるものと推測される。モノマー濃度が 10 wt%の反応で生じた粒子が凝集した構造については、相分離過程のより後期で比較的大きい粒子構造を形成し、その後構造の固定化が進行するために生じたものと考えられる。また、微粒子が連結した多孔質構造は、モノマー濃度が増加したため、より初期の段階の相分離構造が架橋反応で固定化されて形成されたものと推測される。

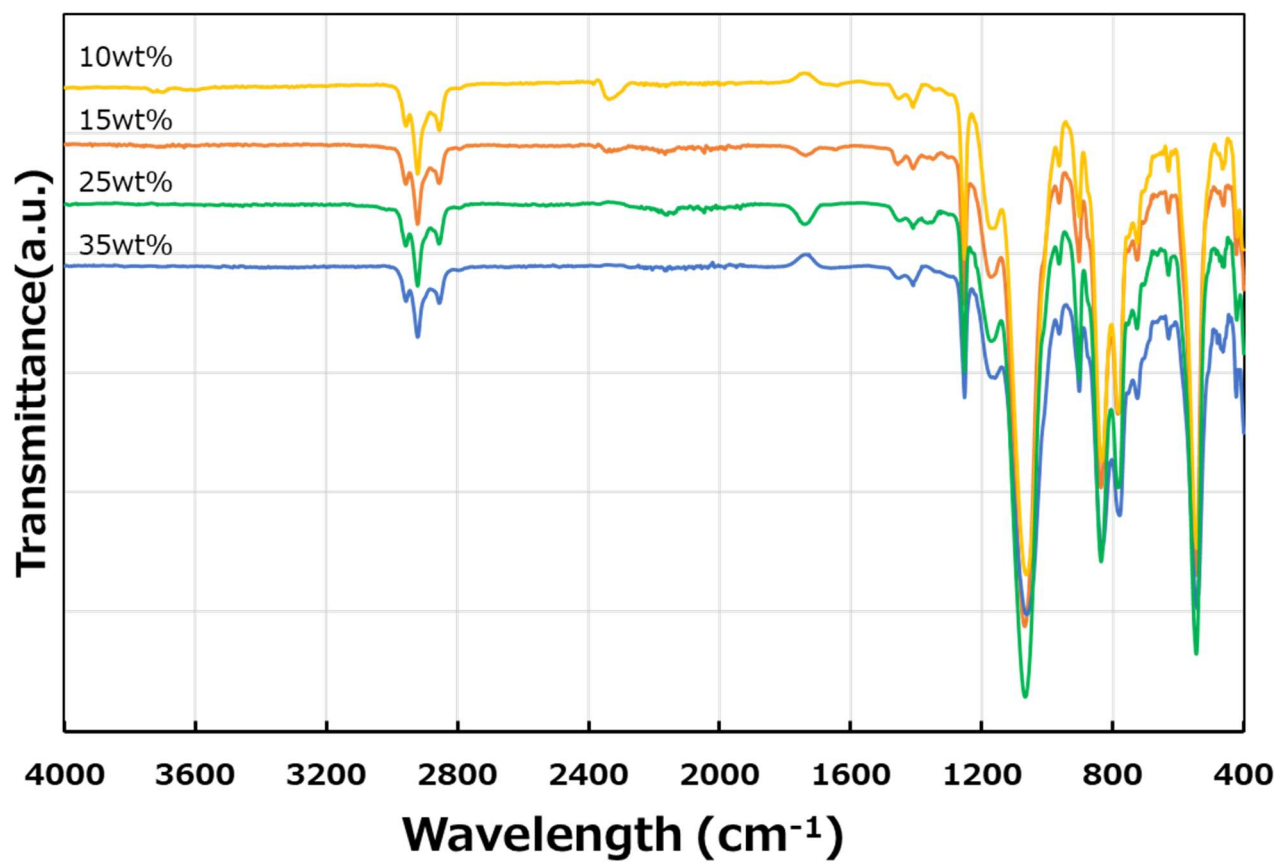


Figure 2-5 FT-IR spectra of POSS-HD polymers, Solvent: Toluene/Methanol = 50/50 vol./vol. (SP value; $11.7 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$).

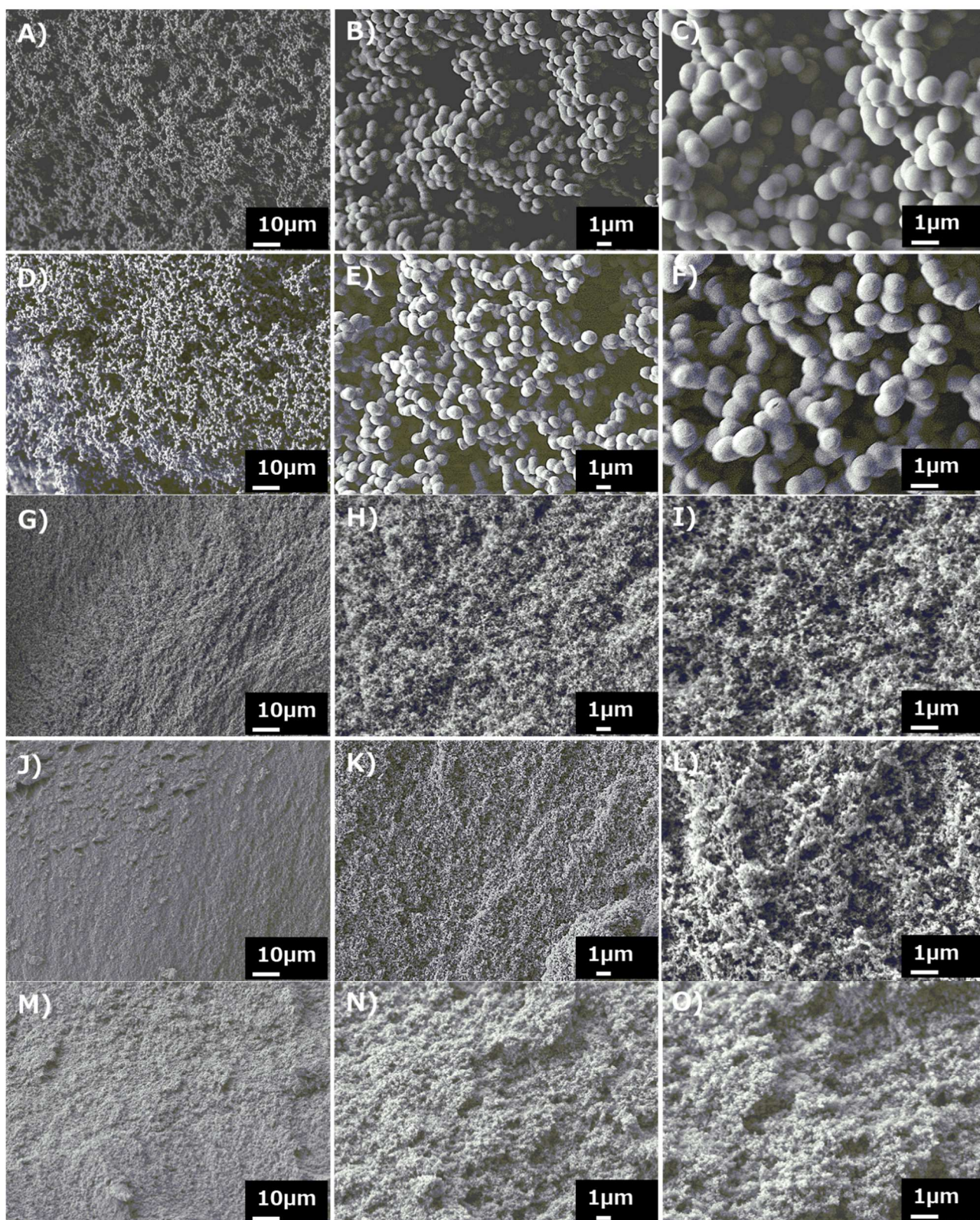


Figure 2-6 SEM images of POSS-HD polymers, Solvent: Toluene/Methanol = 50/50 vol./vol. (SP value; $11.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, Monomer concentration: A)~C): 5 wt%, D)~F): 10 wt%, G) ~I): 15 wt%, J)~L): 25 wt%, M)~O): 35 wt%.

リンカーモノマーの影響

POSSと6種のリンカーモノマー(Figure 2-1)を用いたポリマーの合成を検討した。本検討ではPOSS-HD系において、モノマー濃度による多孔質構造の顕著な変化がみられたSP値が $11.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ のトルエン/メタノール混合溶媒を用い、10 wt%から25 wt%のモノマー濃度の範囲で検討を行った (Table 2-2, Run 18-35)。

まず、側鎖にメチル基とフェニル基を有するジアリルシランとジビニルシランの比較検討を行った。メチル基とフェニル基を有するジビニルシランを用いた反応では多孔質体を形成した(Figure 2-7, 2-8)。一方で、ジアリルシランを用いた反応ではゾル（オイル状の分離）となった。Figure 2-9にモノマー濃度が15 wt%の反応系で合成したPOSS-DADMSとPOSS-DADPhSのFT-IRスペクトルを示す。DADMS、DADPhSのC=C結合に由来するピークを 1630 cm^{-1} 付近に確認した。ジアリルアリルシランはジビニルシランと比較して、ヒドロシリル化反応が遅いため^{4,5)}、十分に架橋点の形成が行われず、架橋構造の凍結よりも相分離が相対的に速く進行したため相分離が生じたものと推測される。また、ジビニルシランとジアリルシランのモノマー間の分子長を比較すると、ジアリルシランモノマーの分子骨格は長いことに起因していると推測する。これはモノマーのSP値を比較するとジビニルシラン部位($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$)のSP値は $7.1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 、ジアリルシラン部位($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)のSP値は $7.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であり、混合溶媒のSP値 $11.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ に近いので、ネットワーク中に溶媒が浸透しやすく、十分に相分離を引き起こせなかったと考えられる³⁾。

次にメチル基とフェニル基を有するジビニルシランを用いた反応の結果について考察する。ジメチルジビニルシランとの反応では、全モノマー濃度(10-25 wt%)の反応で緻密な多孔質体を形成した。多孔質体のSEM写真では直径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が連結した構造の形成が確認された(Figure 2-7)。一方、ジフェニルジビニルシランを用いた反応では直径が $5 \mu\text{m}$ 程度の粒子が連結した構造の多孔質体が得られた(Figure 2-8)。これはネットワークと混合溶媒間の親和性と嵩高さが影響しているものと推測される。POSS-DVDMSおよびPOSS-DVDPhSの計算SP値⁶⁾はそれぞれ13.4および $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であり、POSS-DVDMSは混合溶媒とのSP値差が大きい。側鎖の構造としては嵩高いフェニル基と比較して、立体障害が小さくSP値差が大きくなるメチル基を有するジビニルシランを用いた反応では、より初期の段階の相分離構造が架橋反応で固定化されてより緻密な多孔質構造が形成されたものと考えられる。

さらに、主鎖がシロキサン結合を有する1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンと、ベンゼン環を有する1,4-ビス(ジメチルビニルシリル)ベンゼンを用いた反応の比較を行った。POSSと1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンの反応では溶媒とオイル状の生成物との相分離を確認した。1,4-ビス(ジメチルビニルシリル)ベンゼンの反応では、モノマー濃度が10-25 wt%の反応で粒子が連結した構造の多孔質体が形成された(Figure 2-10)。モノマー濃度が10, 15 wt%の場合は直径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子、モノマー濃度が20 wt%の場合は直径が $2 \mu\text{m}$ 程度の粒子で形成されていることが観察された。リンカーモノマーに1,4-ビス(ジメチルビニルシリル)を用いた場合は、主鎖にベンゼン環が存在することによる分子の剛直性が、相分離過程のモノマー濃度依存性を発現したものと推測される。また、POSS-DVSBの計算SP値⁶⁾は $12.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であり、POSS-DVDMSとPOSS-DVDPhSの間の値を持つ。POSS-DVSBのモノマー濃度が増加すると反応系のSP値が増加するため、反応溶液と反応後ネットワーク間のSP値の差が減少し、粒子のサイズが決定されたと推測する。

Table 2-2 Effect of linker molecules on the production state of joint linker polymer synthesized by hydrosilylation reaction with POSS.

RUN	Joint	Linker	Monomer conc. (wt%)	State	SEM
13	POSS	HD	5	White precipitate	Porous
14	POSS	HD	10	White gel	Porous
15	POSS	HD	15	White gel	Porous
16	POSS	HD	25	White gel	Porous
17	POSS	HD	35	White gel	Bulk
18	POSS	DVDMS	10	White gel	Porous
19	POSS	DVDMS	15	White gel	Porous
20	POSS	DVDMS	25	White gel	Porous
21	POSS	DVDPhS	10	White gel	Porous
22	POSS	DVDPhS	15	White gel	Porous
23	POSS	DVDPhS	25	White gel	Porous
24	POSS	DADMS	10	Solution	-
25	POSS	DADMS	15	Solution	-
26	POSS	DADMS	25	Solution	-
27	POSS	DADPhS	10	Solution	-
28	POSS	DADPhS	15	Solution	-
29	POSS	DADPhS	25	Solution	-
30	POSS	DVSB	10	White gel	Bulk
31	POSS	DVSB	15	White gel	Bulk
32	POSS	DVSB	25	White gel	Porous
33	POSS	DVTMDS	10	Solution	-
34	POSS	DVTMDS	15	Solution	-
35	POSS	DVTMDS	25	Solution	-

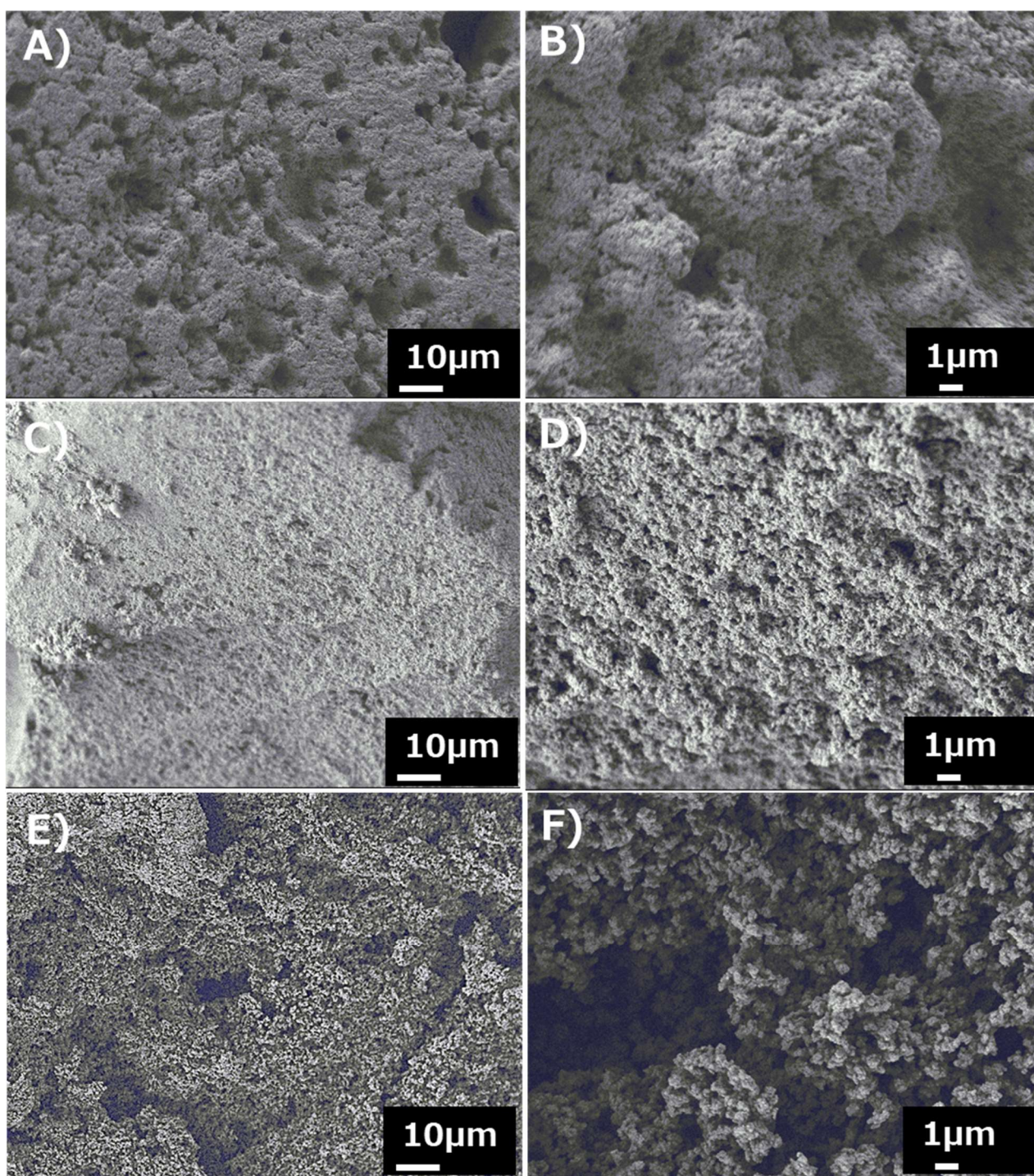


Figure 2-7 SEM images of POSS–DVDMS polymers, A) ,B): 10 wt%, C), D): 15 wt%, E) ,F): 25 wt%, Solvent: Toluene/Methanol = 50/50 vol./vol. (SP value $11.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$).

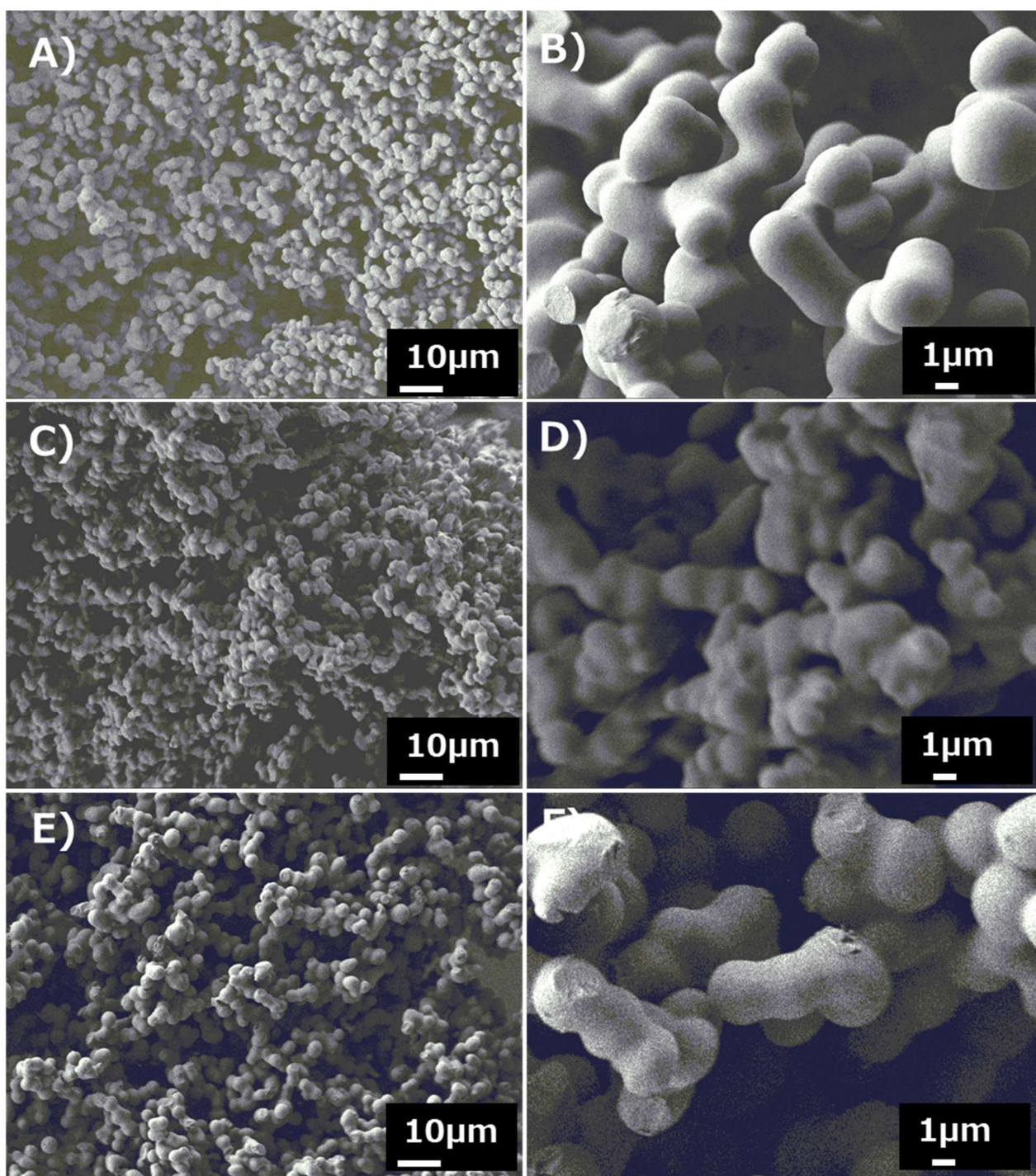


Figure 2-8 SEM images of POSS–DVDPhS polymers, A) ,B): 10 wt%, C), D): 15 wt%, E) ,F): 25 wt%, Solvent: Toluene/Methanol = 50/50 vol./vol. (SP value $11.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$).

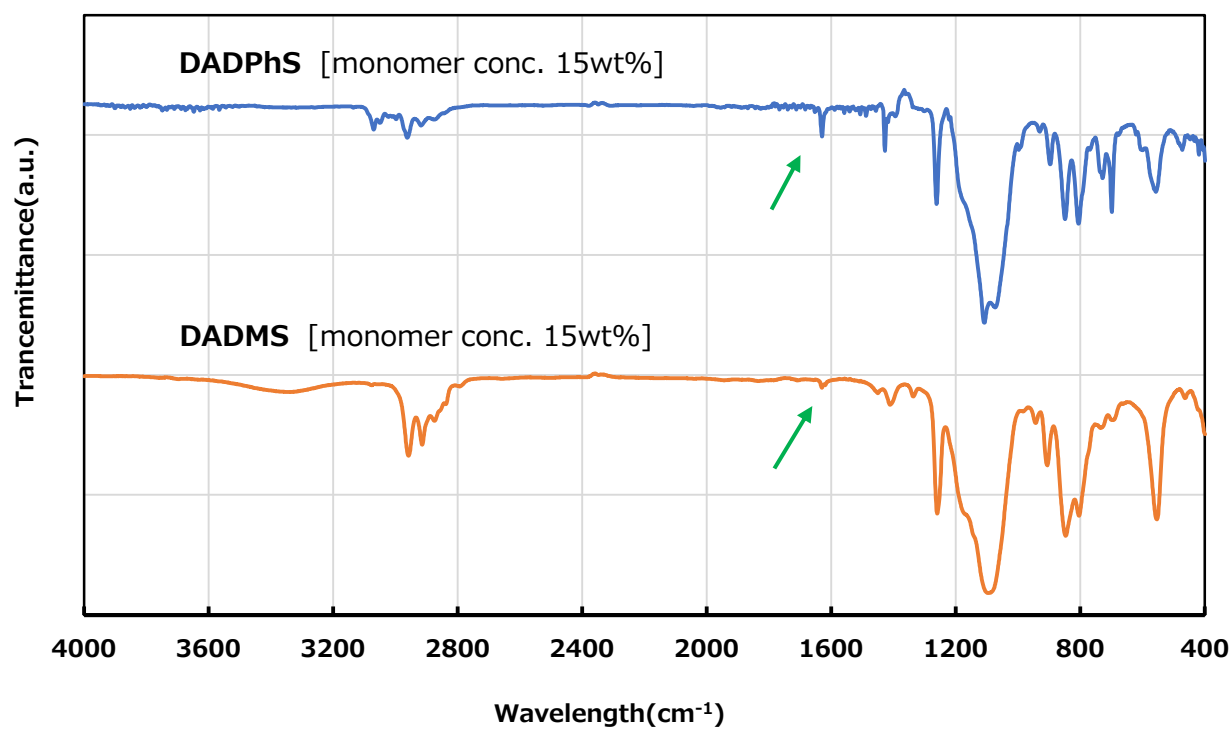


Figure 2-9 FT-IR spectra of POSS – DADMS and POSS-DADPhS polymers, Solvent: Toluene/Methanol = 50/50 vol./vol. (SP value; $11.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$).

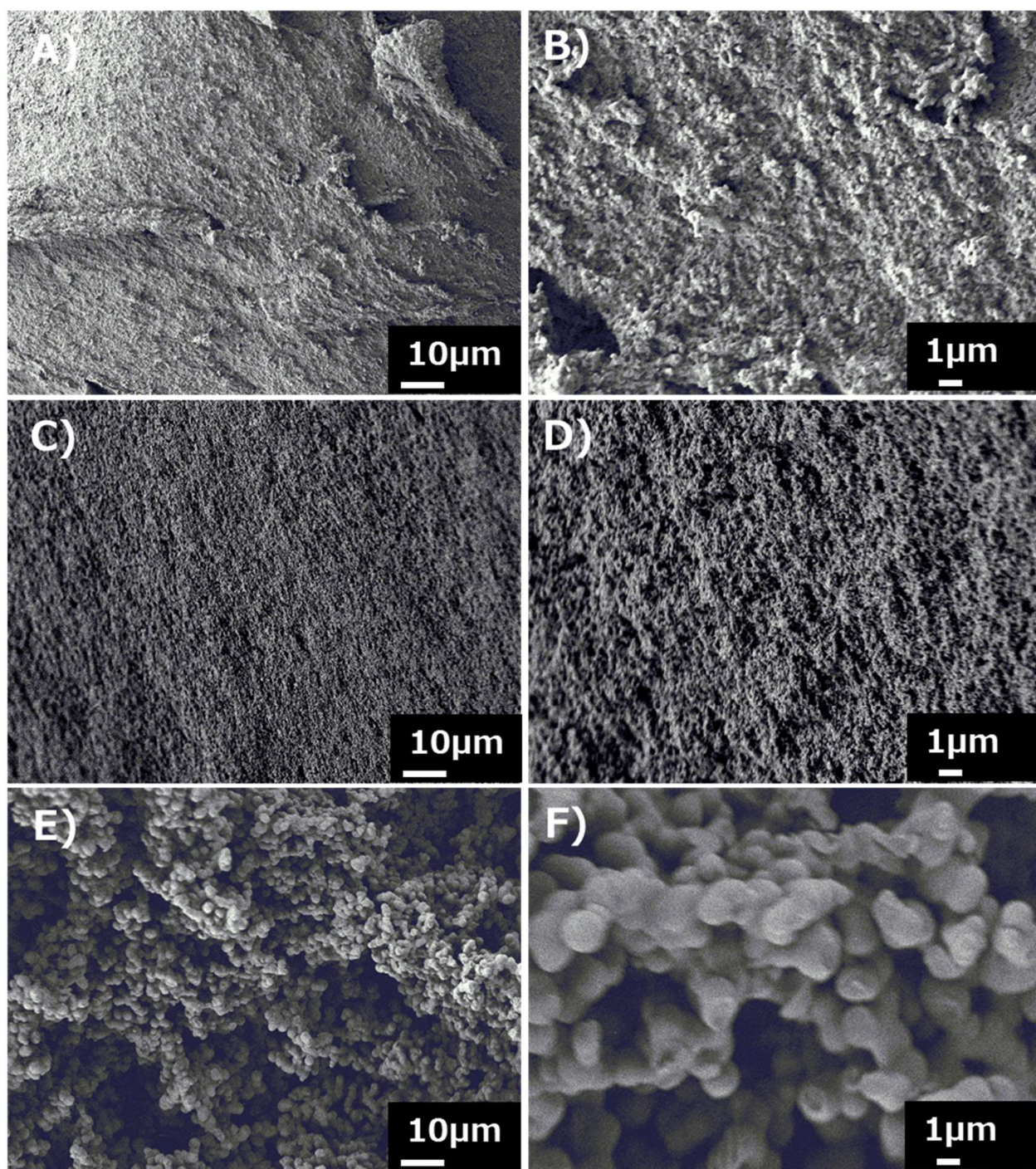


Figure 2-10 SEM images of POSS–DVSB polymers, A) ,B): 10 wt%, C), D): 15 wt%, E) ,F): 25 wt%, Solvent: Toluene/Methanol = 50/50 vol./vol. (SP value $11.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$).

結論

本章では、POSS, TMCTS とジビニル、ジアリル化合物とのヒドロシリル化反応を用いたジョイント・リンカー型ネットワーク高分子の合成において、溶媒、モノマー濃度、リンカー分子構造の生成ポリマーへの影響について検討を行った。POSS-HD の反応について、トルエンにメタノールを添加して SP 値を増加させると、SP 値が 9.7 と 10.5 (cal/cm^3)^{1/2} の間でゲルから多孔質体への構造変化が生じることが分かった。この結果は、混合溶剤を用いてネットワーク構造と溶媒との親和性を低下させたことで相分離が誘発され多孔質体を形成したものと考えられる。モノマー濃度について、反応系のモノマー濃度を 5 wt% から増加させると、10 wt% を境に多孔質体の構造が、粒子が凝集した構造から微粒子が連結した緻密な構造に変化した。これは、スピノーダル分解の後期における相分離について、モノマー濃度が構造の固定化に影響を与えたためと推測される。リンカー分子構造については、ジビニルシラン化合物を用いた反応系において、メチル基とフェニル基の側鎖の構造の違いが生成ポリマーの多孔質構造に影響を及ぼした。すなわち、嵩高いジフェニルジビニルシランを用いた反応ではいずれの反応においても直径が 3 μm 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 μm 以下の微粒子がからなるより緻密な多孔質体になることがわかった。この検討で得られた多孔質体の特徴について、微粒子と孔から構成されているが、ポリマー部分に着目すると数 nm サイズの網目構造を同時に有すると考えることができる。したがって、この網目構造を複数の分子ポケットとして利用した分離膜や、低分子化合物の含有、分散による機能化が期待される。

参考文献

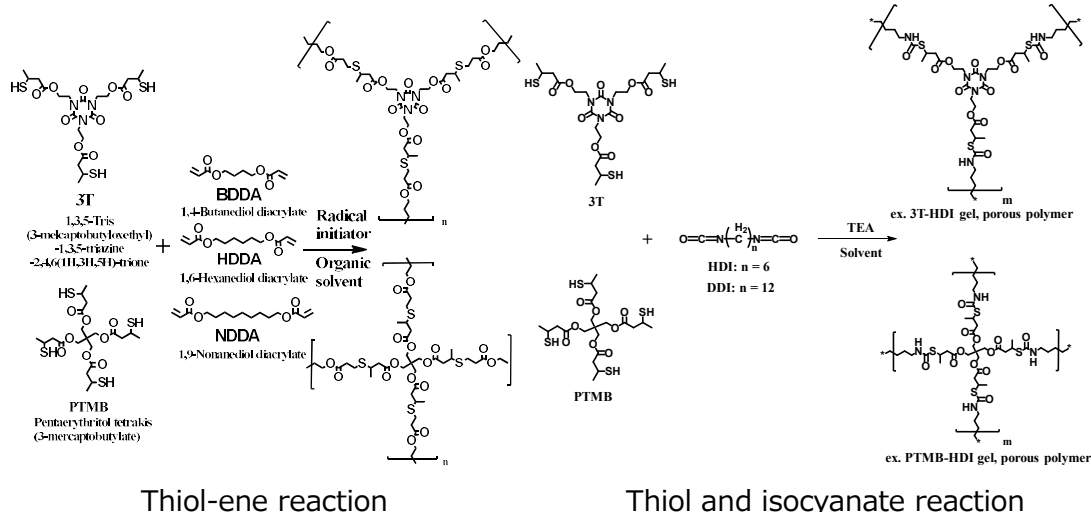
- 1) N. Naga, E. Oda, A. Toyota, K. Horie, H. Furukawa, **Macromol. Chem. Phys.** 207 (2006) 627-635
- 2) N. Naga, E. Oda, A. Toyota, H. Furukawa **Macromol. Chem. Phys.** 208 (2007) 2331-2338
- 3) N. Naga, Y. Kihara, T. Miyanaga, H. Furukawa **Macromolecules** 42 (2009) 3454-3462
- 4) J. M. Asensio, D. Bouzouita, P. W. N. M. Leeuwen, B. Chaudret **Chem. Rev.** 120 (2020) 1042–1084
- 5) R. N. Meals **Pure Appl. Chem.** 13 (1966) 141-158
- 6) F. Fedors, **Polym. Eng. Sci.** 14 (2) (1974) 147-154

第三章 チオール基を含有するシルセスキオキサン化合物を用いた有機－無機ハイブリッド多孔質高分子の合成

緒言

前章では、ジョイントモノマーにシルセスキオキサン化合物を用いて α,ω -非共役ジエンやジビニルシランとのヒドロシリル化反応により多孔質体の合成が可能であることを報告した。一方で、ヒドロシリル化反応に用いる Pt 触媒は一般的に高価であり、アミンなどの極性基が触媒毒になることや酸素により失活しやすいという特徴がある。このため本章ではさらなる簡便な合成方法の提案として、チオール-エン反応とチオールとイソシアネートによる付加反応を用いた多孔質体の合成について検討した。

当研究室ではジョイント・リンカー型多孔質高分子の合成例として、チオール基を有する付加反応について検討している。チオール-エン反応を用いた合成では、3 官能もしくは 4 官能チオール化合物またはポリエチレングリコールジアクリレート化合物を用いた検討や同チオールとイソシアネートとの反応により、架橋点にチオウレタン結合を有する多孔質体の合成に成功している¹⁾。さらに、触媒としてトリエチアミンを用いた多官能アクリレートとジチオールのマイケル付加反応を用いた反応系においても多孔質体を与えることを報告している²⁾。チオール-エン反応を用いた有機－無機ハイブリッド多孔質体については、ビニル基を有するシロキサン化合物と多官能チオール化合物との検討が報告されている³⁻⁶⁾。いずれの反応系においても相分離を起こすためにポロゲンとしてポリエチレングリコールが添加されている。



Scheme 3-1 Synthesis of porous polymer with thiol monomers.

本検討では、ジョイントモノマーにチオール基を有するシルセスキオキサンを用いた簡便なポロゲンフリーの多孔質体の合成を検討した (Figure 3-1)。シルセスキオキサンは、主鎖骨格が Si-O 結合からなるシロキサン系の化合物で、 $[(\text{RSiO}1.5)_n]$ の組成式で表され、単位組成式中に 1.5 個 (1.5 = sesqui) の酸素を有する化合物の総称である。シルセスキオキサンの構造はカゴ型、ハシゴ型、ランダム構造などが存在する。今回は、ジョイントモノマーとしてチオール基を有するランダム型シルセスキオキサン化合物を選択し、チオール-エン反応またはチオールウレタン反応を用いた多孔質体の合成を検討した (Figure 3-2, 3-3)。1 つ目のチオール-エン反応ではリンカーモノマーとしてジアクリレート化合物と α,ω -非共役ジエン化合物を用い、ラジカル開始剤によりチオール基から発生したチールラジカルが連鎖的に反応しネットワーク構造を形成する。2 つ目のチオールイソシアネート反応ではリンカーモノマーとしてジイソシアネートを用い、チオウレタンの形成を介してネットワーク構造を形成する。リンカー分子鎖長、および、架橋点に極性が小さいスルフィド構造と反対に極性が大きいチオウレタン基が形成された際の多孔質体の構造変化について観察を行った。

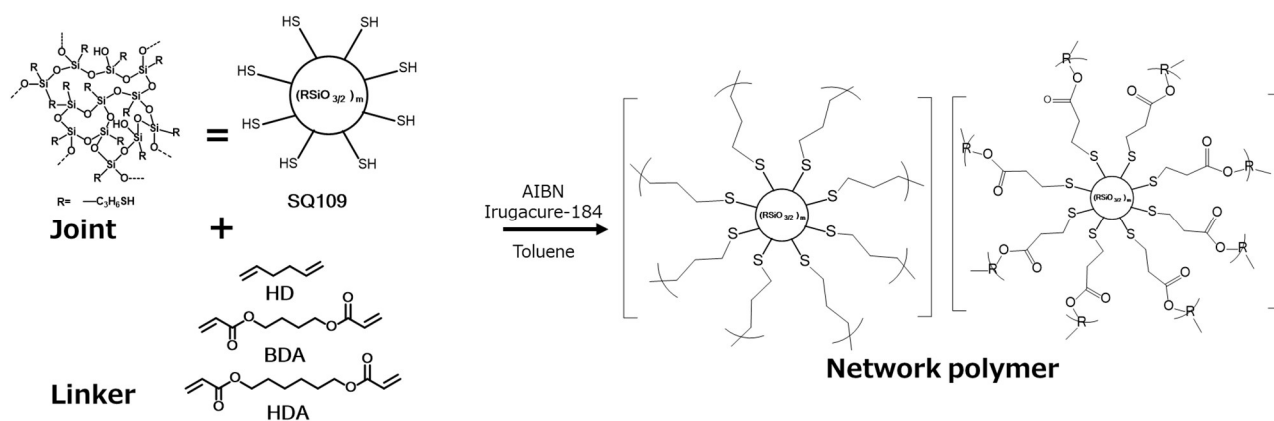


Figure 3-2 Reaction scheme of thiol-ene reaction of joint and linker monomers.

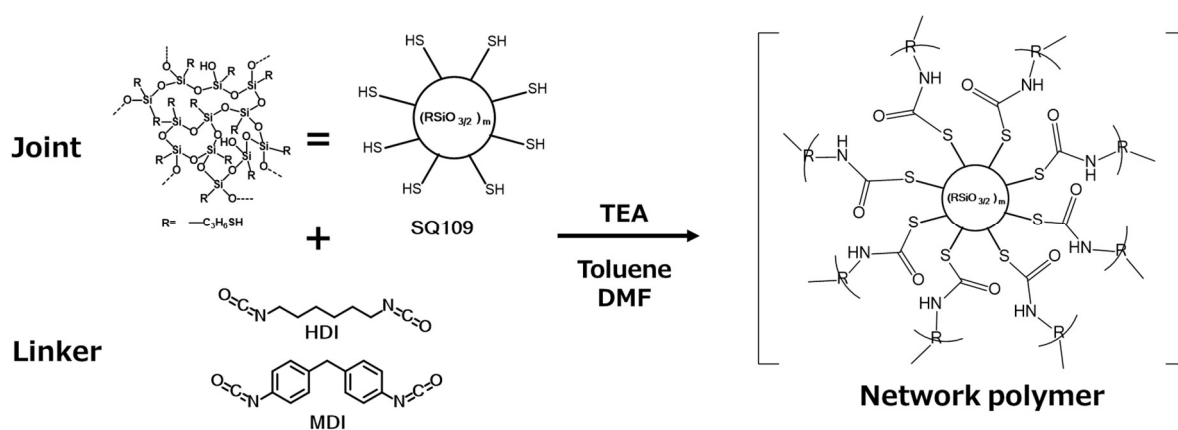


Figure 3-3 Reaction scheme of thiol-isocyanate reaction of joint and linker monomers.

実験

以下に用いた試薬を記載する。

1) チオール基含有ランダム型シルセスキオキサン化合物 (コンポセラン SQ109)

荒川化学工業株式会社より購入したものを真空エバポレーターにより、真空度 50 Pa、温度 80 °C の条件で合計 48 h 脱溶剤したものを使用した。

2) 1,4-Butandiol diacrylate (BDA)

シグマアルドリッチジャパンより購入したものをそのまま使用した。

3) 1,6-Hexanediol diacrylate (HDA)

シグマアルドリッチジャパンより購入したものをそのまま使用した。

4) 1,5-Hexadiene (HD)

東京化成工業株式会社より購入した。窒素雰囲気下にて水素化カルシウムを用いて脱水、4 h 還流後、蒸留を行った。

5) Hexamethylene diisocyanate (HDI)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

6) Methylenediphenyl 4,4'-diisocyanate (MDI)

関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。

7) α,α' -Azobisisobutyronitrile (AIBN)

関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。

8) Irugacure184 (Irg184)

チバ・スペシャリティケミカルズ(株)より購入したものをそのまま使用した。

9) Triethylamine (TEA)

関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。

10) Methanol

関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。

11) Toluene

関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。

12) N,N-Dimethylformamide (DMF)

関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。

13) Acetone

関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。

合成

SQ109とBDAを用いたチオール-エン反応物の合成と評価

例として SQ109とBDAによるモノマー濃度が 15 wt%の反応系でのネットワーク高分子の合成方法を示す。室温にて、10 mL アンプル管に SQ109(SH 当量 152.4 g/eq)0.2727 g (1.78 mmol)、BDA 0.1773 g (0.89 mmol)、Toluene 2.93 mL (2.54g)、AIBN 7.4 mg (0.045 mmol) (SH に対して 1.9 mol%)を加え、ボルテックスミキサーで攪拌し、均一な反応溶液を調製した。反応溶液を 60 °Cで 24 h 静置した。50 mL のスクリー管にメタノールを 40 mL 程度注ぎ、反応物を投入し、6 h 超音波洗浄して溶媒置換を行った。得られた多孔質については、室温で風乾、減圧乾燥後、FT-IR 用いた分子構造解析と SEM による表面構造観察を行った。

UV 照射による SQ109とBDAを用いた光チオール-エン反応物の合成と評価

例として SQ109とBDAによるモノマー濃度が 15 wt%の反応系でのネットワーク高分子の合成方法を示す。室温にて、10 mL アンプル管に SQ109(SH 当量 152.4 g/eq)0.2727 g (1.78 mmol)、BDA 0.1773 g (0.89 mmol)、Toluene 2.93 mL (2.54g)、Irg-184 9.1 mg (0.045 mmol) (SH に対して 1.9 mol%)を加え、ボルテックスミキサーで攪拌し、均一な反応溶液を調製した。UV(352 nm,31 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)を室温で 20min 照射した。50 mL のスクリー管にメタノールを 40 mL 程度注ぎ、反応物を投入し、6 h 超音波洗浄して溶媒置換を行った。得られた多孔質については、室温で風乾、減圧乾燥後、FT-IR 用いた分子構造解析と SEM による表面構造観察を行った。

SQ109とHDIを用いたチオールイソシアネート反応物の合成と評価

例として SQ109とHDIによるモノマー濃度が 25 wt%の反応系でのネットワーク高分子の合成方法を示す。室温にて、10mL アンプル管に SQ109(SH 当量 152.4 g/eq) 0.4799 g (SH 3.2 mmol)、HDI 0.2650 g (1.6 mmol)、TolueneとDMFの混合溶媒(混合比 50/50 vol./vol.) 2.25 g を加え、ボルテックスミキサーで攪拌し、均一な反応溶液を調製した。これに TEA 20 μL (0.14 μmol)を滴下し攪拌した。徐々に反応熱が発生し 10 分程度で終息したことを確認後、室温で 24 h 静置した。50 mL のスクリー管にアセトンを 40 mL 程度注ぎ、反応物を投入し、6 h 超音波洗浄して溶媒置換を行った。得られた多孔質については、室温で風乾、減圧乾燥後、FT-IR 用いた分子構造解析と SEM による表面構造観察を行った。

混合溶媒の SP 値

各溶媒の SP 値と体積比の積より算出した。下記に式を示す。

$$\sigma_{\text{mix}} = \sigma_1 \cdot \phi_1 + \sigma_2 \cdot \phi_2 \quad -(1)$$

[σ :溶媒の SP 値、 ϕ :体積比]

$$\text{Toluene } 8.8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}, \text{ DMF } 12.0 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

分析

FT-IR 測定(フーリエ変換赤外分光光度計)

メーカー名 : Shimadzu 製 IRAffinity-1S、ATR ユニット使用

積算回数 20 回、吸光度測定、アポタイズ関数 Happ-Ganzel、測定範囲 400~4000 cm^{-1}

走査電子顕微鏡観察 (FE-SEM)

日本電子株式会社 JSM-7600F

加速電圧 3 kV

結果と考察

チオール-エン反応を用いた多孔質体の合成

Table 3-1 にチオール基を有するランダム型シルセスキオキサン(コンポセラン SQ109)と BDA, HDA, HD とのチオール-エン反応によるネットワークポリマーの合成結果を示す。トルエン溶媒中でリンカーモノマーに BDA を用いた反応系において、モノマー濃度の影響を検討した(Run 1~5)。得られたネットワークポリマーの FT-IR スペクトルでは(Figure 3-4)、いずれも SH 基($2500\sim 2600\text{ cm}^{-1}$)、C=C 結合 ($1640\sim 1660\text{ cm}^{-1}$)に由来するピークの消失を確認した。低モノマー濃度(5 wt%)の反応では白色の沈殿が生成した。反応溶液のモノマー濃度が 15 wt%~35 wt%の場合は白色のゲルが生成した。さらにモノマー濃度を 45 wt%に増加させると透明なゲルが得られた。これらの生成ポリマーについて、乾燥後のサンプルの SEM 観察を行った結果(Figure 3-5)、モノマー濃度が 35 wt%までの反応系では多孔質構造が形成されていることが確認された。モノマー濃度が 5 wt%の反応で得られた沈殿物は大きさ $1\sim 5\mu\text{m}$ の粒子状の構造を形成しており、モノマー濃度の増加に伴い粒子サイズが減少する傾向がみられた。特に、モノマー濃度が 35 wt%の反応で得られた多孔質高分子では $1\mu\text{m}$ 程度の粒子と $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度の孔の共存を確認した。また、モノマー濃度が 45 wt%の反応で得られたポリマーでは多孔質構造が確認されなかった。本反応系ではモノマー濃度の増加に伴い、粒子凝集体の多孔質構造からゲルに変化することから、低モノマー濃度ではスピノーダル分解の後期に生成する粒子の凝集により多孔質構造が形成されているものと考えられる。

次にモノマー濃度が 15 wt%の反応において、光重合開始剤である Irg184 を用いて検討を行った(Run 6)。開始剤に AIBN を用いた場合と同様に凝集した粒子から成る多孔質構造体が得られるが、AIBN を用いた反応と比較して、サイズが(約 $3\mu\text{m}$ から) $0.5\mu\text{m}$ 程度まで減少することが分かった。これは、光重合開始剤を用いた場合の反応温度が室温であることから、ネットワークポリマーの溶解性が低下し、より早い段階で構造が固定化されたことによるものと考えられる。

リンカー分子に HDA や HD を用いた検討を行ったところ(Run 7,8)、いずれの反応においてもゲルが生成し、多孔質構造は得られなかった。これは、BDA と比較して HD や HDA はエステル基濃度が低いいため相分離を引き起こしにくいことに起因している。エステル基の SP 値は $12.5\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であり、合成溶媒の Toluene は $8.8\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ である。エステル基を持たない HD は BDA や HDA を用いた場合はエステル基濃度が低くなり、ネットワークの溶解度パラメーターが Toluene のそれと差が小さくなる(Scheme 1)。また、HDA は BDA よりも分子鎖長が長いいためネットワーク構造に Toluene 溶媒が浸透し膨潤しやすく、相分離が起こらずに均質なゲルが形成されたことも考えられる。

Table 3-1 Synthesis of network polymers by thiol-ene reaction of SQ109 with BDA, HDA, or HD in toluene.

Run	Joint	Linker	Radical initiator	Monomer conc. (wt%)	State	SEM observation
1	SQ-109	BDA	AIBN	5	White precipitate	Porous
2	SQ-109	BDA	AIBN	15	White gel	Porous
3	SQ-109	BDA	AIBN	25	White gel	Porous
4	SQ-109	BDA	AIBN	35	White gel	Porous
5	SQ-109	BDA	AIBN	45	Gel	-
6*	SQ-109	BDA	Irg184	15	White gel	Porous
7	SQ-109	HDA	AIBN	25	Gel	-
8	SQ-109	HD	AIBN	25	Gel	-

*reaction conditions: room temp, UV irradiation time 20 min.

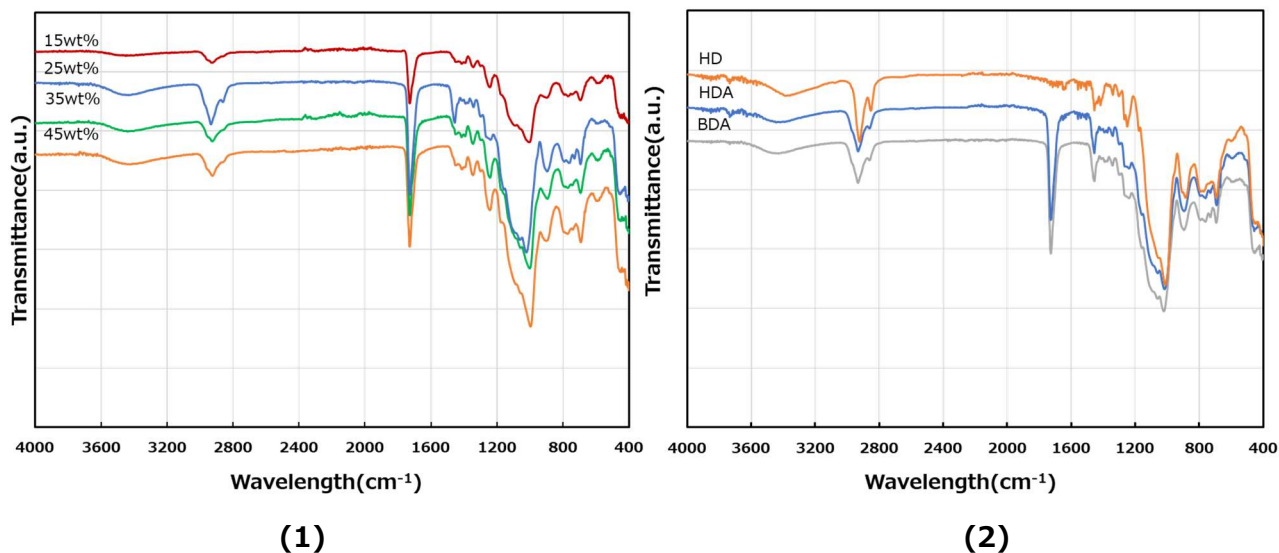


Figure 3-4 FT-IR spectra of (1) SQ109-BDA polymers and (2) SQ109-BDA, HDA, and HD polymers (monomer concentration: 25 wt%) synthesized by thiol-ene reaction using AIBN at 60 °C, Solvent: toluene.

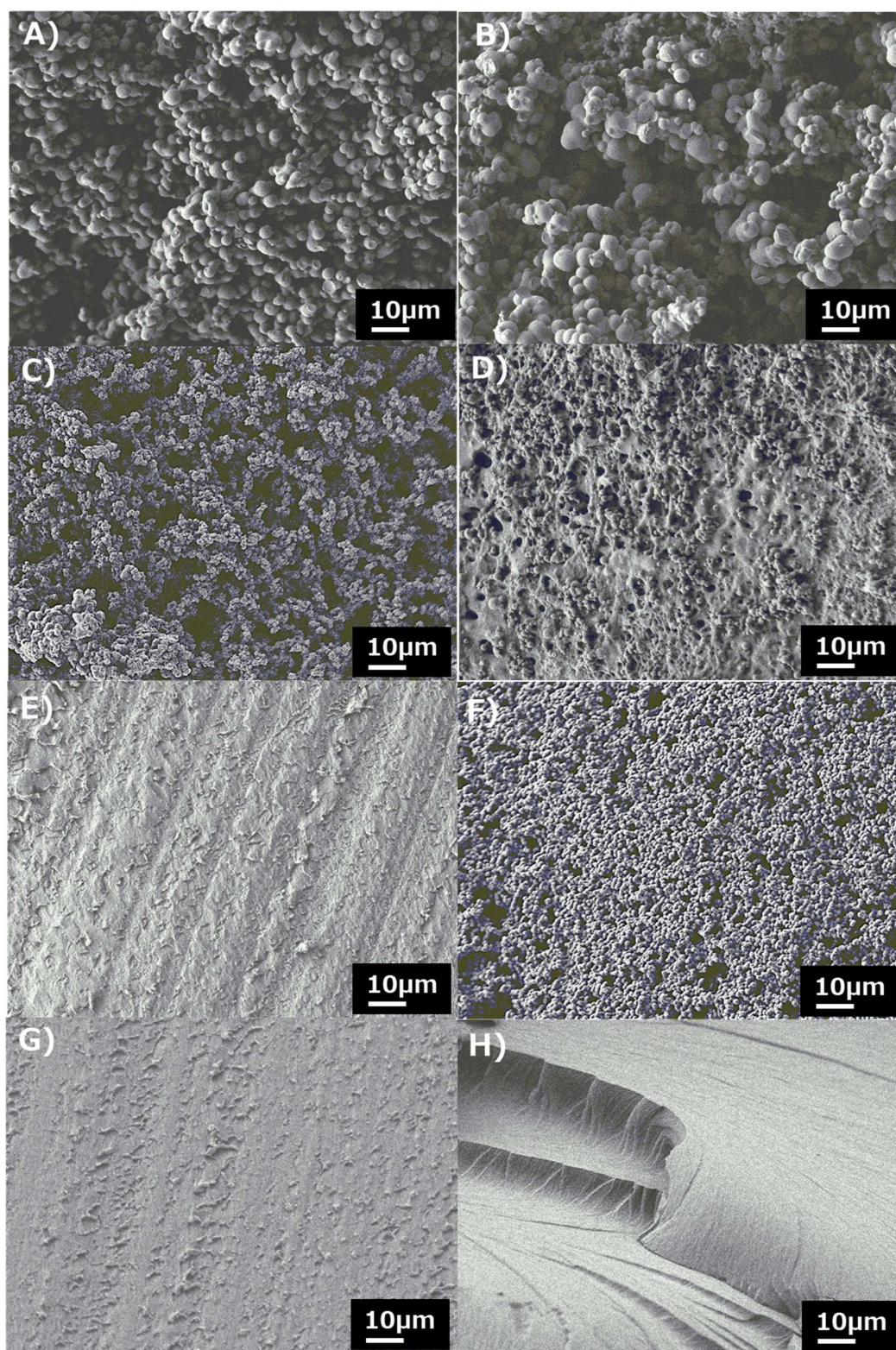
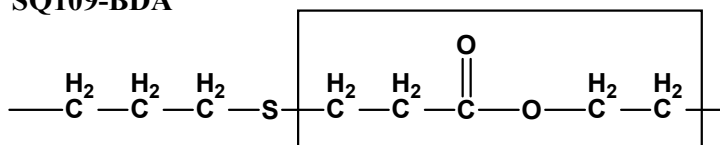


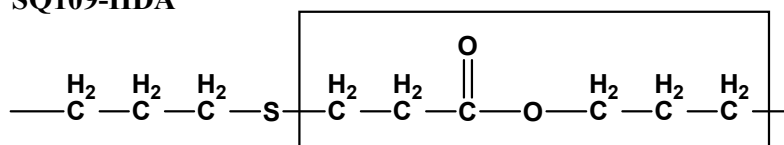
Figure 3-5 SEM images of SQ109-BDA, HDA, and HD polymers synthesized by thiol-ene reaction using AIBN at 60 °C, Solvent: toluene. A) SQ109-BDA monomer concentration 5 wt%, B) 15 wt%, C) 25 wt%, D) 35 wt%, E) 45 wt%, F) SQ-109-BDA 15 wt% using Irg-184 with UV irradiation, G) SQ109-HDA 25 wt%, H) SQ-109-HD 25 wt%.

SQ109-BDA



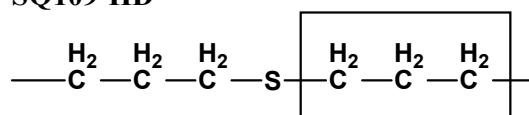
$$SP = 10.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$$

SQ109-HDA



$$SP = 10.2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$$

SQ109-HD



$$SP = 8.6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$$

Scheme 3-1 Structure and SP value of connection moiety in SQ109-BDA, HDA, and HD⁷⁾.

チオールのウレタン化反応を用いた多孔質体の合成

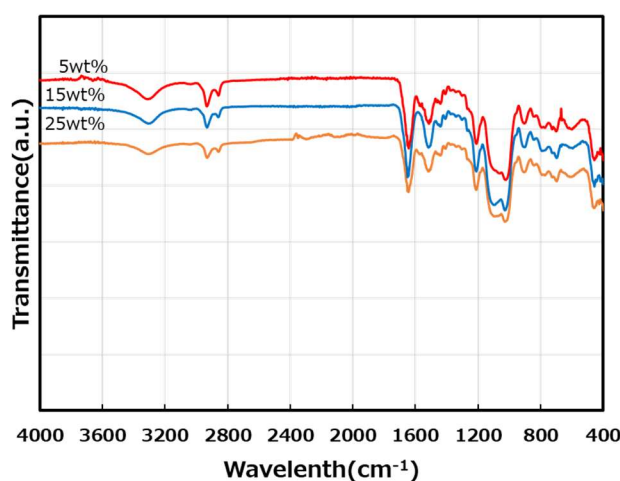
Table 3-2 にコンポセラン SQ109 と HDI、MDI との付加反応によりチオウレタン結合の形成を伴うネットワークポリマーの合成結果を示す。溶媒には DMF と DMF/Toluene の混合溶媒を用いた。得られたポリマーの FT-IR スペクトルでは(Figure 3-6)、いずれの反応系で得られたポリマーにおいても NCO 基 ($2500 \sim 2600 \text{ cm}^{-1}$)、SH 基(2270 cm^{-1})に由来する残存ピークが確認されなかったことから、反応はほぼ定量的に進行したものと考えられる。DMF のみを用いた反応ではすべてゲルが生成した。DMF に Toluene を混合し、SP 値を DMF の $12.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ から DMF/Toluene の混合溶媒の $10.4(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ とすることで多孔質構造を形成した。これはチオウレタン結合の形成に伴いネットワークポリマーの溶解性が低下し相分離が促進されたものと推測される。

リンカーモノマーに HDI を用いた系では、SP 値が $10.4 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ の混合溶剤を用いた反応において、モノマー濃度が 5 wt%~25 wt%の反応で多孔質体を形成した。SQ109 と HDI の架橋点の計算 SP 値は $14.1 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であり、混合溶媒との親和性が低下したためといえる(Schme 2)。モノマー濃度の検討においては 5 wt%反応で $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒子の凝集構造となり、15 wt%、25 wt%とモノマー濃度が増加するに従い、粒子サイズが徐々に減少した(Figure 3-7)。これらのモノマー濃度の反応ではスピノーダル分解の後期で粒子が連結した多孔質構造が形成されるが、モノマー濃度の増加に伴いより初期段階で多孔質構造が固定化されるため粒子サイズが減少したものと考えられる。また、モノマー濃度が 35 wt%以上の反応ではゲルが生成した。これは、架橋密度が高い反応系では相分離が起こる前にネットワーク構造が固定化されたためゲルになったものと推測される。

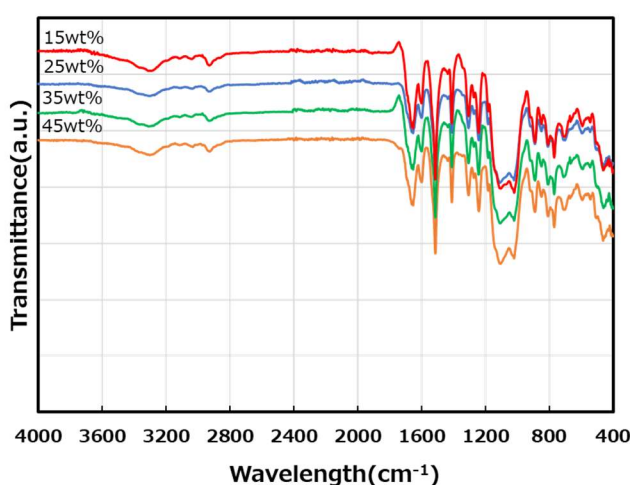
リンカーモノマーに MDI を用いた反応系ではモノマー濃度が 5 wt%、15 wt%、25 wt%、35 wt%の反応系で百ナノメートルオーダーの粒子が連結した多孔質構造を形成した(Figure 3-8 D~H)。MDI の計算 SP 値は $15.9 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であり、HDI よりも高いため相分離が進行しやすく高モノマー濃度においても多孔質体を形成したと推測する(Scheme 2)。また、HDI よりも MDI の方が反応性も高いため、より初期段階で多孔質構造が形成され、粒子サイズが小さくなったものと考えられる。またモノマー濃度が 45 wt%の反応では HDI を用いた反応と同様にゲルを生成した。

Table 3-2 Synthesis of network polymers by thiol-isocyanate reaction of SQ109 with HDI or MDI .

RUN	Joint	Linker	Solvent 1	Solvent 2	Ratio (vol.%)	Solvent SP value (cal/cm ³) ^{1/2}	Monomer conc. (wt%)	State	SEM observation
15	SQ109	HDI	DMF	-	-	12.0	5	Gel	-
16	SQ109	HDI	DMF	-	-	12.0	15	Gel	-
17	SQ109	HDI	DMF	-	-	12.0	25	Gel	-
18	SQ109	HDI	DMF	-	-	12.0	35	Gel	-
19	SQ109	HDI	DMF	-	-	12.0	45	Gel	-
20	SQ109	MDI	DMF	-	-	12.0	5	Gel	-
21	SQ109	MDI	DMF	-	-	12.0	15	Gel	-
22	SQ109	MDI	DMF	-	-	12.0	25	Gel	-
23	SQ109	MDI	DMF	-	-	12.0	35	Gel	-
24	SQ109	MDI	DMF	-	-	12.0	45	Gel	-
25	SQ109	HDI	DMF	Toluene	50/50	10.4	5	White gel	Porous
26	SQ109	HDI	DMF	Toluene	50/50	10.4	15	White gel	Porous
27	SQ109	HDI	DMF	Toluene	50/50	10.4	25	White gel	Porous
28	SQ109	HDI	DMF	Toluene	50/50	10.4	35	Gel	-
29	SQ109	HDI	DMF	Toluene	50/50	10.4	45	Gel	-
30	SQ109	MDI	DMF	Toluene	50/50	10.4	5	White gel	Porous
31	SQ109	MDI	DMF	Toluene	50/50	10.4	15	White gel	Porous
32	SQ109	MDI	DMF	Toluene	50/50	10.4	25	White gel	Porous
33	SQ109	MDI	DMF	Toluene	50/50	10.4	35	White gel	Porous
34	SQ109	MDI	DMF	Toluene	50/50	10.4	45	Gel	Gel



(1)



(2)

Figure 3-6 FT-IR spectra of (1) SQ109-HDI and (2) SQ109-MDI polymers synthesized by thiol-isocyanate reaction, solvent: DMF/toluene = 50/50 vol./vol. (SP value 10.4 (cal/cm³)^{1/2})

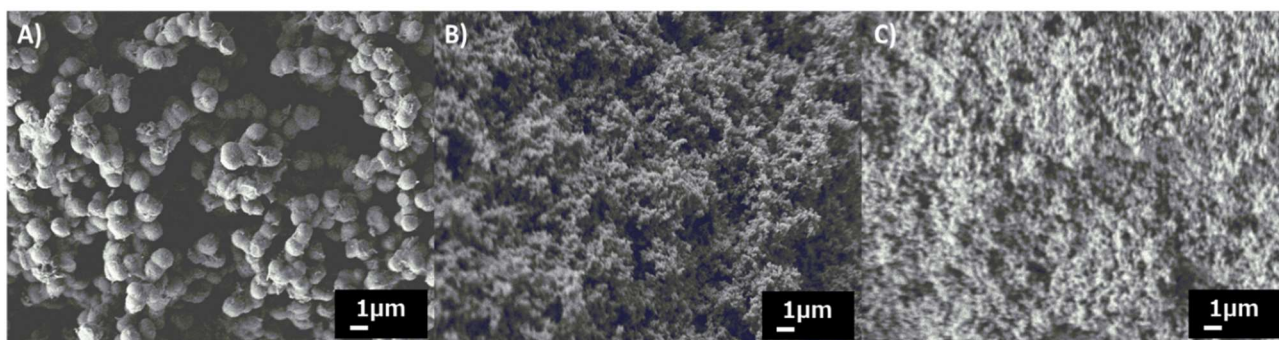


Figure 3-7 SEM images of SQ109-HDI polymers synthesized by thiol-isocyanate reaction, solvent: DMF/toluene = 50/50 vol./vol. (SP value $10.4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), monomer concentration: A) 5 wt%, B) 15 wt%, C) 25 wt%.

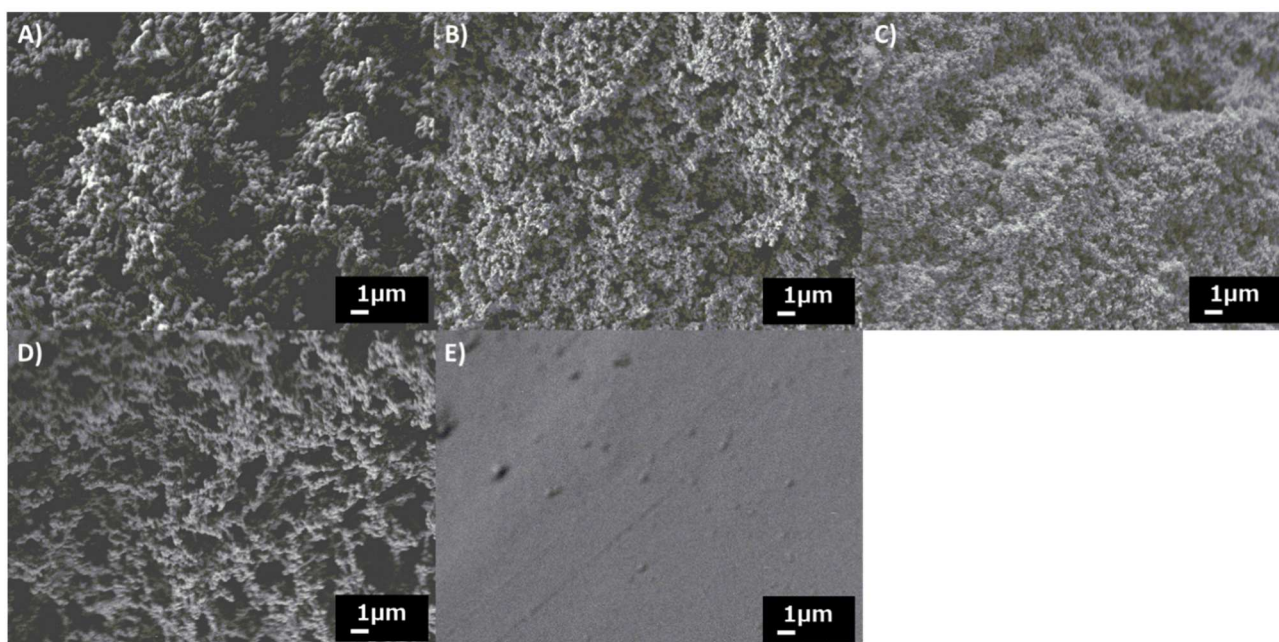
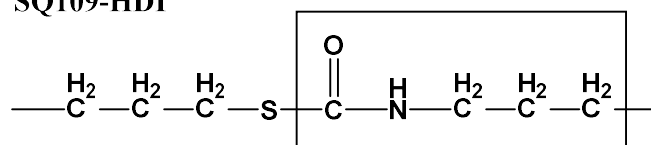


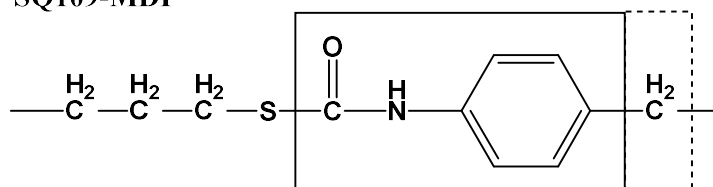
Figure 3-8 SEM images of SQ109-MDI polymers synthesized by thiol-isocyanate reaction, solvent: DMF/toluene = 50/50 vol./vol. (SP value $10.4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), monomer concentration: A) 5 wt%, B) 15 wt%, C) 25 wt%, D) 35 wt%, E) 45 wt%.

SQ109-HDI



$$\text{SP} = 14.1 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

SQ109-MDI



$$\text{SP} = 15.9 \text{ (14.7) (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Scheme 2 Structure and SP value of connection moiety in SQ109-HDI and MDI network polymers.

力学的特性解析

SQ109 を用いて、チオール-エン反応とイソシアネートとの反応により合成した多孔質体の力学的特性の解析を行った。Figure 3-9 に SQ109-BDA 多孔質体の応力-ひずみ曲線を示す。モノマー濃度が 15 wt% の反応系で得られ多孔質体のヤング率は 4.3 kPa、モノマー濃度 25 wt% では 14.0 kPa、モノマー濃度 45 wt% では 81.2 kPa とモノマー濃度の増加に伴う増加を確認した。これは、モノマー濃度の増加により、ポリマーの空間を占める割合が増加したためである。モノマー濃度 15 wt% と 25 wt% で合成された多孔質は、曲線系に変形応力が増加していき、50 N の圧縮下で破壊されなかった。これは多孔質体が有する孔が外部圧力を吸収したためであると考えられる。一方で、モノマー濃度が 45 wt% の反応系で生成した透明ゲルとなったサンプルでは、50N の圧縮に耐えるものの、約 11% の圧縮で固体側面に徐々にひびが進展し徐々に破壊が進行することを確認した。次に Irg184 を用いて UV 照射により合成した。モノマー濃度 15 wt% の SQ109-BDA 多孔質ポリマーは、同モノマー濃度で AIBN により合成された多孔質ポリマーと比較して、高いヤング率 33.3 kPa を示した。この多孔質ポリマーの粒子サイズは、AIBN によって調製されたポリマーの粒子サイズよりも 1/3~1/5 程度であった。これまでの検討においても、多孔質体の粒子サイズが力学的特性に影響を及ぼすことが報告されており²⁾、粒子のサイズが小さいほど粒子が充填されるため、高いヤング率を示すものと考えられる。

SQ109-HDI、MDI 多孔質ポリマーの機械的特性については、多孔質ポリマー及び透明ゲルすべての系において、非常に硬く、50 N の圧縮下では破損せず、再現性が悪い結果となり議論はできなかった。これは SQ109-HDI、MDI では架橋点の水素結合性が高く、また 0.5 μm 未満の小さな粒子から多孔質体が形成されていることによるものと推測される。

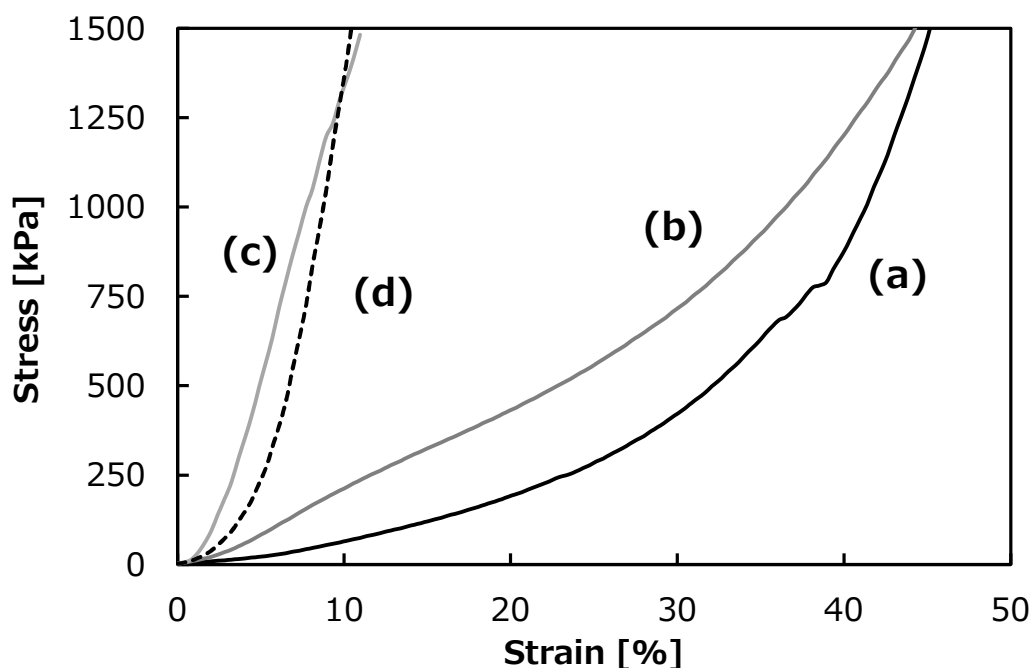


Figure 3-9 Stress-strain curves of SQ109-BDA network polymers, monomer concentration in the reaction system; (a) 15 wt%, (b) 25 wt%, and (c) 45 wt% initiated by AIBN, and (d) 15 wt% initiated by Irg184.

チオール-エン反応を用いて合成した多孔質高分子の熱分解特性

SQ109-BDA 多孔質高分子の TG-DTA による熱分解挙動の測定結果を Figure 3-10 に示す。重量損失は、300℃で開始し、5 wt%重量損失温度は 314℃であった。また、DSC 測定では、反応系のモノマー濃度や使用した開始剤の種類に依存せず、360℃付近に吸熱ピークが検出された。このピークは SQ109-BDA 系中のエステル基の熱分解に由来すると考えられる。また、約 420℃に幅広い吸熱のショルダーのピークを確認した。同様のピークは TG-DTA においても検出された。またアルゴン雰囲気下で 480℃に加熱した後、約 40 wt%の固体残留物が観察された。かご状の POSS は、窒素雰囲気下で約 420℃ですべての重量減少確認されていることから、SQ109 のシロキサン結合の分解に由来するものと考えられる。最終的な固体残留物は、BDA の炭化水素部分に由来するものと推察される⁸⁾。

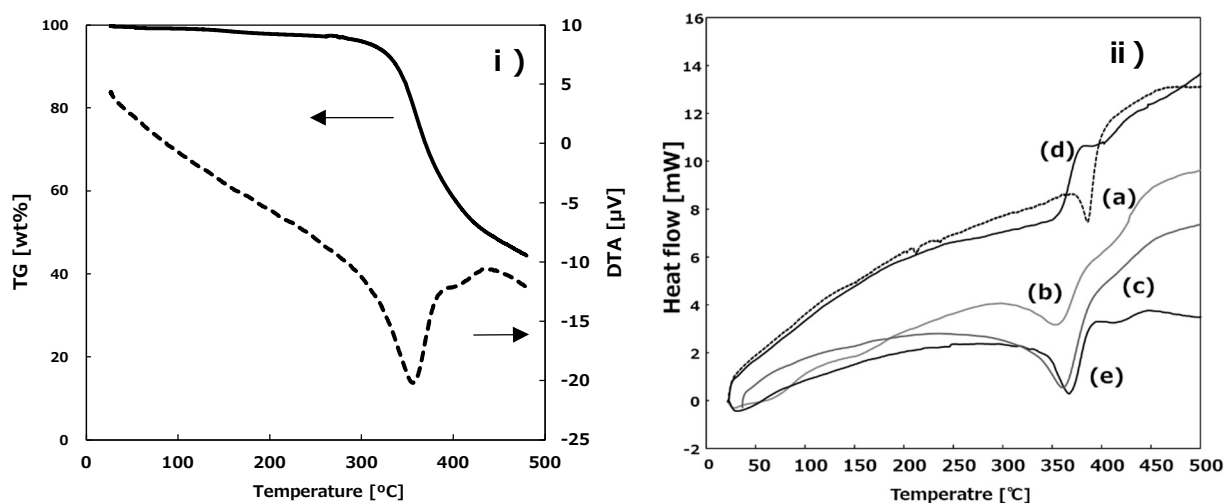


Figure 3-10 i) TG-DTA profile(monomer conc.15 wt%) and (ii) DSC profiles of (a) SQ109 for a reference and SQ109-BDA network polymers; monomer concentration in the reaction system, (b) 15 wt%, (c) 25 wt%, and (d) 45 wt% initiated by AIBN, and (e) 15 wt% initiated by Irg184.

チオールとイソシアネートにより合成した多孔質高分子の熱分解特性

SQ109とHDI、MDIを用いて合成した多孔質体のTG-DTAおよびDSCによる熱分解特性の検討結果をFigure 3-11 に示す。TG-DTA の結果から SQ109-HDI および SQ109-MDI 多孔質体の重量損失は 260℃で始まり、5 wt%重量損失温度はそれぞれ SQ109-HDI 多孔質体で 266℃、SQ-109-MDI 多孔質体で 268℃であった。DTA および DSC プロファイルでは、250℃～400℃の範囲で複数の吸熱ピークが検出された。これらのピークは、チオールとイソシアネートの付加反応によって形成されるチオウレタン結合の熱分解に由来する⁹⁾。

DSC 測定では SQ109-HDI、SQ109-MDI 多孔質体ともに 350-360℃ に吸熱ピークが観察された。この結果はチオウレタンの分解及び、リンカーモノマーが持つメチレンまたはフェニル基の熱分解に由来するものと考えられる。また、400℃付近には SQ109 の分解に由来する幅広いショルダー型の吸熱ピークが検出された。480℃まで TG-DTA 測定を行った後の残留物が 50 wt%程度確認されており、これらは上記の分解挙動から HDI の有するメチレン鎖、MDI のジフェニルメタン骨格に由来すると考えられる。

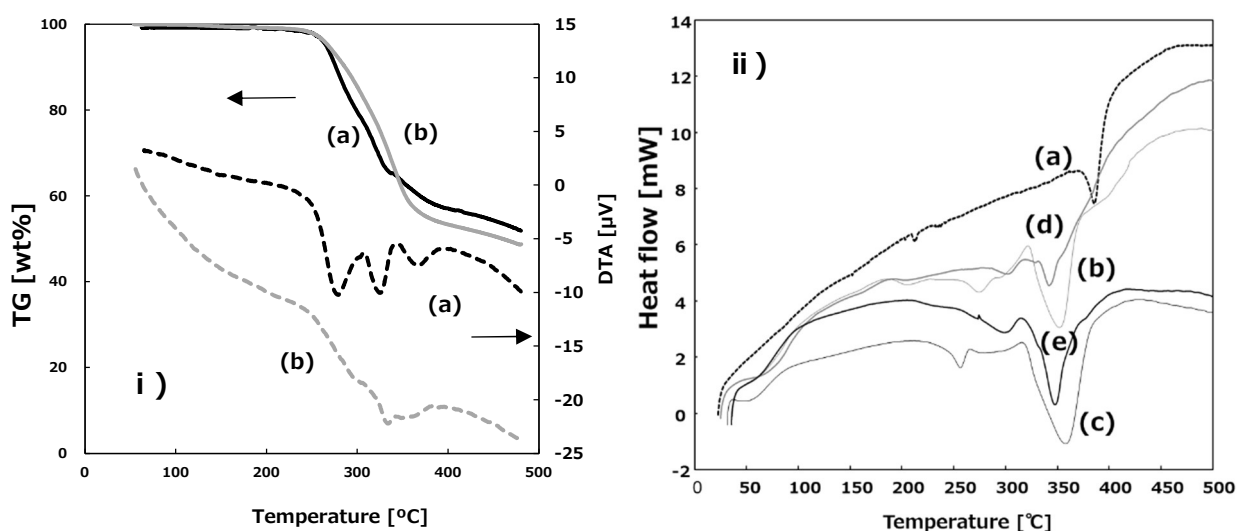


Figure 3-11 i) TG-GTA profile of (a) SQ109-HDI (monomer conc. 15 wt%) and (b) SQ109-MDI (monomer conc. 15 wt%) ii) DSC profiles of SQ109 (a) for a reference and SQ109-HDI network polymers; monomer concentration in the reaction system, (b) 15 wt%, (c) 25 wt%, and SQ109-MDI network polymers; monomer concentration in the reaction system, (d) 15 wt%, (e) 25 wt%.

結論

本章では、ジョイントモノマーにチオール基を有するランダム型シルセスキオキサン、リンカーモノマーにジアクリレートやジイソシアネートなど工業的に幅広く利用されている安価なモノマーを用いて用いてネットワークポリマーの合成を検討し、室温大気下で有機-無機ハイブリッド多孔質体の合成が可能であることを見出した。

BDA をリンカーモノマーに用いた AIBN によるトルエン中でのチオール-反応では、低モノマー濃度の反応において多孔質体を形成することが分かった。多孔質体の SEM 観察では、低モノマー濃度の反応では粒子が凝集した多孔質構造が形成され、モノマー濃度の増加に伴い、粒子サイズが小さくなる傾向が見られた。また、UV 光を用いた光ラジカル開始剤を用いた場合は、低温での反応のため、ネットワークポリマーの溶解性が低下し、より早い段階で構造が固定化されることによる粒子径の減少が観察された。

HDI, MDI をリンカーモノマーに用いたチオールイソシアネート反応においては、DMF を用いるとゲルを形成したが、DMF にトルエンを添加して SP 値を低下させた混合溶媒を用いることで、多孔質構造を形成することが分かった。リンカーモノマーに HDI を用いた場合は、モノマー濃度が 25 wt% の反応系までは多孔質構造を形成したが、MDI を用いた場合はモノマー濃度が 5 wt% から 35 wt% まで多孔質構造を形成した。

以上から、架橋点に極性の小さいスルフィド構造と反対に極性の大きいチオウレタン基を導入した多孔質体の合成が可能であり、溶媒の選定とモノマー濃度の調整で多孔質体の構造制御が容易に行えることが分かった。またこれらの検討で得られた多孔質体は、優れた機械的強度と比較的高い耐熱性を有する材料であることが分かった。

参考文献

- 1) N. Naga, R. Michida, S. Kudo, Y. Nagami, K. Moriyama, H. Nageh, H. Furukawa, T. Nakano **Materials Today Communications** 18 (2019) 153-162
- 2) N. Naga, S. Fujioka, D. Inose, K. Ahmed, H. Nageh, T. Nakano **Royal Society of Chemistry** 10 (2020) 60-69
- 3) F. Alves, I. Nischang et al **Chem. Eur. J.** 19 (2013) 17310-17313
- 4) Z. Liu, J. Ou, H. Lin, H. Wang, J. Dong, H. Zou **Chem. Commun.** 50 (2014) 9288-9290
- 5) Z. Liu, J. Ou, H. Lin, H. Wang, Z. Liu, J. Dong, H. Zou **Anal. Chem.** 86 (2014) 12334-1234
- 6) C. Chen, A. M. Eissa, T. L. Schiller, N. R. Cameron **Polymer** 126 (2017) 395-401
- 7) F. Fedors, **Polym. Eng. Sci.** 14 2 (1974) 147-154
- 8) I. Blanco, L. Abate, F. A. Bottino, P. Bottino, M. A. Chiacchio **J. Therm. Anal. Calorim.** 107 (2012) 1083-1091
- 9) Rogulska M, Kultys A, Olszewska E. **J. Therm. Anal. Calorim.** 114 (2013) 903-916.

第四章 溝呂木-Heck 反応を用いた蛍光性有機-無機ハイブリッド多孔質高分子の合成と特性解析

緒言

有機-無機ハイブリッド材料の高機能化として光学的特性の付与が検討されている¹⁻³⁾。ヒドロシリル基、ビニル基を有するシロキサン化合物には蛍光物質発光を有する化合物を導入することが可能なため、センサー材料などへの応用が期待される。当研究室においては、ケイ素-ビニレン構造を有する高分子発光材料の合成や⁴⁾、蛍光物質を含有した溶媒中でジョイント・リンカー型の有機-無機ハイブリッドゲルの合成を行い、同ハイブリッドゲルへの光学的特性の付与を検討してきた^{5,6)}。また、臭素化芳香族化合物とビニル基を有するシラン化合物を用いた溝呂木-Heck 反応による蛍光性有機-無機ハイブリッドネットワーク高分子の合成を行い、特にジプロモフルオレンとテトラビニルテトラメチルシロキサンの組み合わせにおいて、多孔質構造の形成を報告している⁷⁾。本章ではジョイントモノマーに多官能ビニル環状シロキサン、またはキュービックシルセスキオキサンを用いて、9,9-ジアルキルジプロモフルオレンとの溝呂木-Heck 反応により、ネットワーク構造中にフルオレン構造を導入した蛍光発光性の多孔質体の合成を検討した。本検討においては、特にリンカーモノマーであるフルオレン側鎖の構造に着目した。具体的には9位にジヘキシル、ジオクチル、エチルヘキシル基を有するフルオレンを用いた検討により、形成された多孔質体の構造変化について調査した。生成ポリマーについては多孔質構造と圧縮試験による力学的特性の関係、固体材料として光学的特性の調査を蛍光スペクトル測定及び蛍光量子収率をそれぞれ行い評価した。

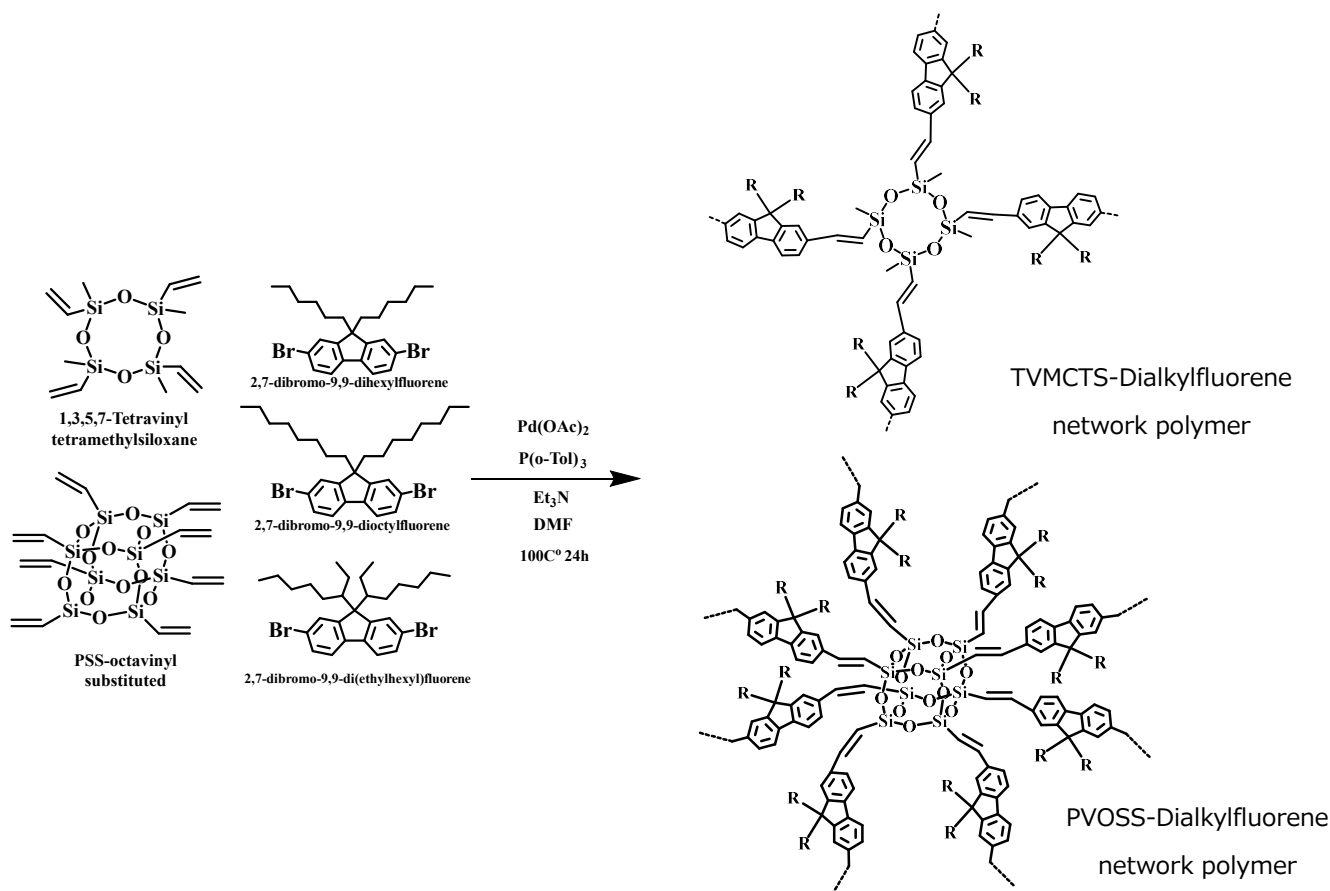


Figure 4-1 Reaction scheme of Mizoroki-Heck reaction of TVMCTS, PVOSS and 2,7-dibromo-9,9-dialkylfluorene.

実験

下記に用いた試薬を記載する。

- 1) 1,3,5,7-Tetravinyltetramethylsiloxane (TVMCTS)
富士フィルム和光純薬株式会社より購入したものをそのまま使用した。
- 2) PSS-octavinyl substituted (PVOSS)
東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。
- 3) 2,7-Dibromo-9,9-dihexylfluorene (DHF)
東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。
- 4) 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene (DOF)
東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。
- 5) 2,7-Dibromo-9,9-diethylhexylfluorene (DEHF)
東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。
- 6) Palladium(II) acetate ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)
関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。
- 7) Tri-*o*-tolylphosphine ($\text{P}(\text{o-Tol})_3$)
関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。
- 8) Triethylamine (NEt_3)
関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。
- 9) N,N-Dimethylformamide(脱水グレード) (DMF)
関東化学株式会社より購入したものをそのまま使用した。

合成

溝呂木-Heck を用いた TVMCTS と DHF の反応

窒素雰囲気下、10 mL アンプル管に DHF 0.4923 g (1 mmol), $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 0.0365 g (0.12 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.0045g (0.02 mmol)を加えた。ついで TVMCTS 0.1723 g (0.5 mmol), DMF 2.0 ml, and NEt_3 0.1518 g (1.5 mmol)を加え封管し、モノマー濃度が 20 wt%の反応溶液を調製した。100°C で 24 h 反応後、過剰の DMF で洗浄した後、メタノールに浸漬し超音波洗浄機で溶媒置換した。室温で風乾後、24 h 真空乾燥し黄色い固体を回収した。

分析

FT-IR 測定(フーリエ変換赤外分光光度計)

メーカー名 : Shimadzu 製 IRAffinity-1S、ATR ユニット使用

積算回数 20 回、吸光度測定、アポタイズ関数 Happ-Ganzel、測定範囲 400~4000 cm^{-1}

走査電子顕微鏡観察 (FE-SEM)

日本電子株式会社 JSM-7600F

加速電圧 3kV

圧縮試験

株式会社 オリエンテック テンシロン RTE-1210

測定サンプル 5mmの立方体

試験条件 0.5 mm/min、室温

蛍光スペクトル、蛍光量子収率

浜松ホトニクス株式会社製 C9920-02G

励起中心波長 : 270 nm (半値幅 : 6.3 nm)

積分範囲 : 435-635 nm

測定方法 : サンプルは石英製シャーレ(内径 15 mm, 深さ 4 mm)に入れ測定を行った。

結果と考察

モノマーによる多孔質構造変化

TVMCTS と DHF との溝呂木-Heck 反応で得られたポリマーの SEM 画像を Figure 4-2 に示す。モノマー濃度が 10 wt% の反応で得られたポリマーでは砂状表面となり多孔質構造は観察されなかったが、モノマー濃度が 20, 30, 40 wt% の反応では多孔質体を形成した。特にモノマー濃度が 20 wt% と 30 wt% の反応で得られた多孔質体では、3 ~ 5 μm の粒子の凝集構造が確認された。また、モノマー濃度が 40 wt% の反応では生成する多孔質体の構造が大きく変化し、1 μm の孔を持つ構造が観察された。モノマー濃度が 20 wt% の反応系について、低温の 80℃ で反応を行ったところ、1 週間の反応で多孔質体を得られた(Figure 4-3 A)。同ポリマーの SEM 観察では、100℃ の反応で得られた多孔質体に比べて粒径が増加し、表面にしわ状の形状が見られたことから、反応速度が低く、スピノーダル分解がゆっくり進むことにより粒子の粒径が大きくなったものと考えられる。

次にジョイントモノマーに POSS を用いた合成を検討した。PVOSS と DHF との反応では黒色固体が生成した。本サンプルについても多孔質構造が観察された(Figure 4-3 B)。PVOSS は多孔質構造の隙間が狭いため、触媒である Pd が残留しているものと考えられる。

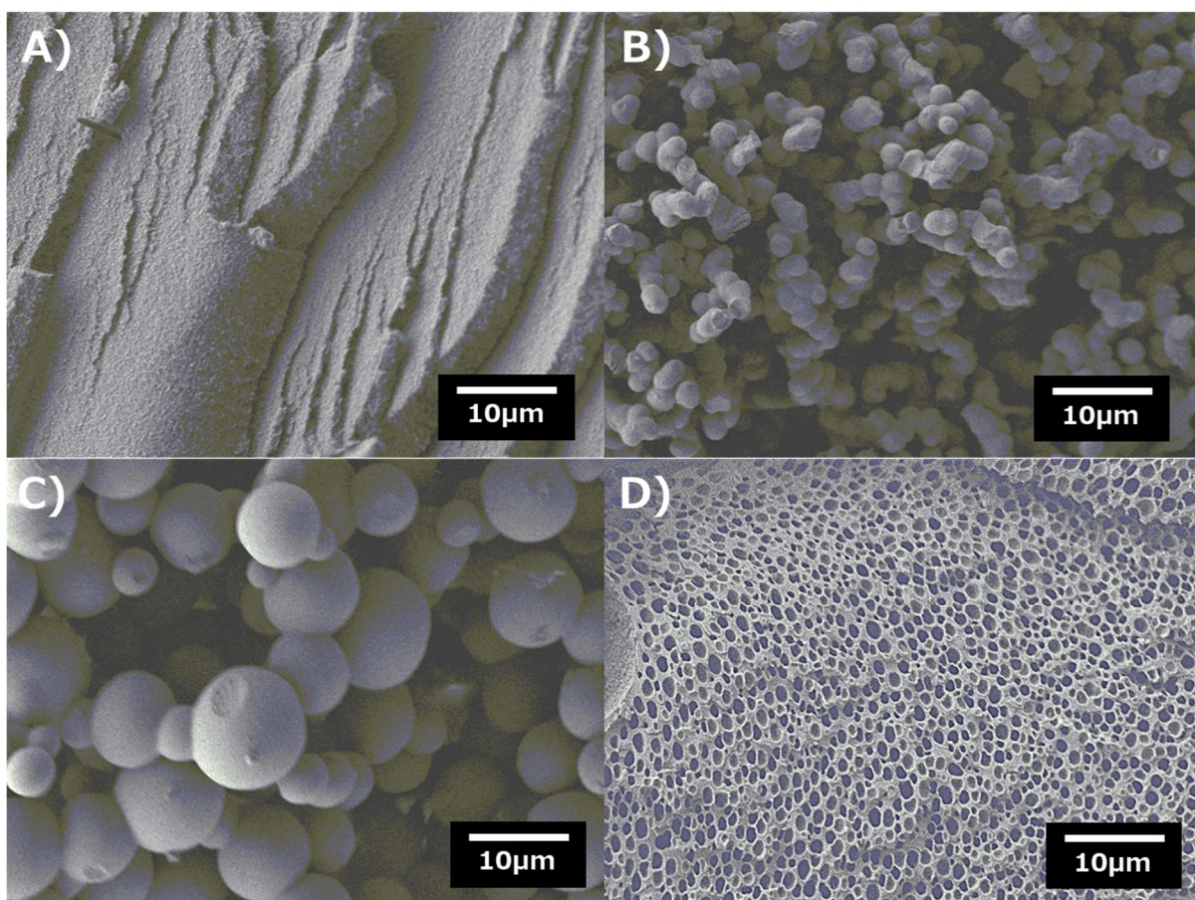


Figure 4-2 SEM images of TVMCTS-DHF polymers, monomer concentration A) 10 wt%, B) 20 wt%, C) 30 wt%, D) 40 wt%.

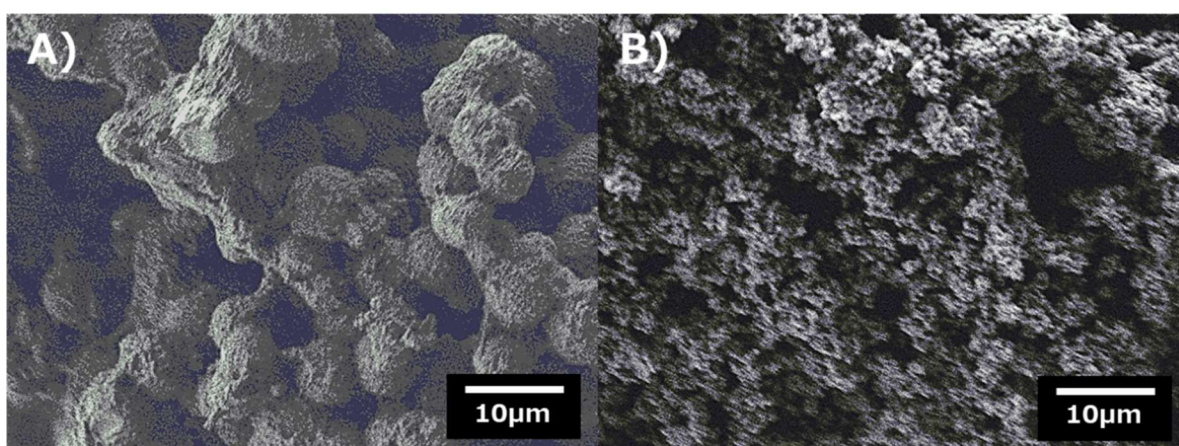


Figure 4-3 SEM images of A) TVMCTS-DHF porous polymer, monomer concentration 20 wt% prepared at 80°C, B) POSS-DHF porous polymer, monomer concentration 30 wt% prepared at 100°C.

次にリンカーモノマーの側鎖の影響を検討するために TVMCTS とジオクチル基とジエチルヘキシル基を有するフルオレン (DOF、DEHF) を用いた多孔質高分子の合成を検討した。得られたポリマーの SEM 写真を Figure 4-4 に示す。これらのポリマーについても、DHF との反応で得られたポリマーと同様に、モノマー濃度の増加に伴い粒子の凝集構造から独立孔からなる構造に変化することが分かった。リンカーモノマーに DOF を用いたポリマーは、モノマー濃度が 20 wt% の反応では 10~30 μm 程度の粒子を形成したが、モノマー濃度が 30 wt% の反応では 10~30 μm 程度の孔および同様のサイズの粒子が共存した構造を形成した。リンカーモノマーに DEHF を用いたポリマーは、モノマー濃度が 30 wt% から 40 wt% の反応で、10~20 μm の粒子の凝集構造から 20~50 μm の独立孔および 10 μm 程度の粒子が共存した構造に変化することが分かった。本結果については、側鎖の高さが影響しているものと考えられる。

DHF と DOF、DEHF の共重合を検討したところ、モノマー濃度が 20, 30 wt% の反応で得られたポリマーにおいて、粒子の凝集構造とモノマー濃度の増加による粒子径の増加が観察されたが、独立孔は形成されなかった (Figure 4-5)。モノマー濃度が 20 wt% の反応で得られたポリマーでは約 10 μm の微粒子の集合した構造が観察された。30 wt% の反応で得られたポリマーでは、30~50 μm と 5 μm 程度の大小の微粒子が共存する構造をとることが分かった。これは DHF と DOF または DEHF が不均一な相分離を起こしながら反応したものと推測される。

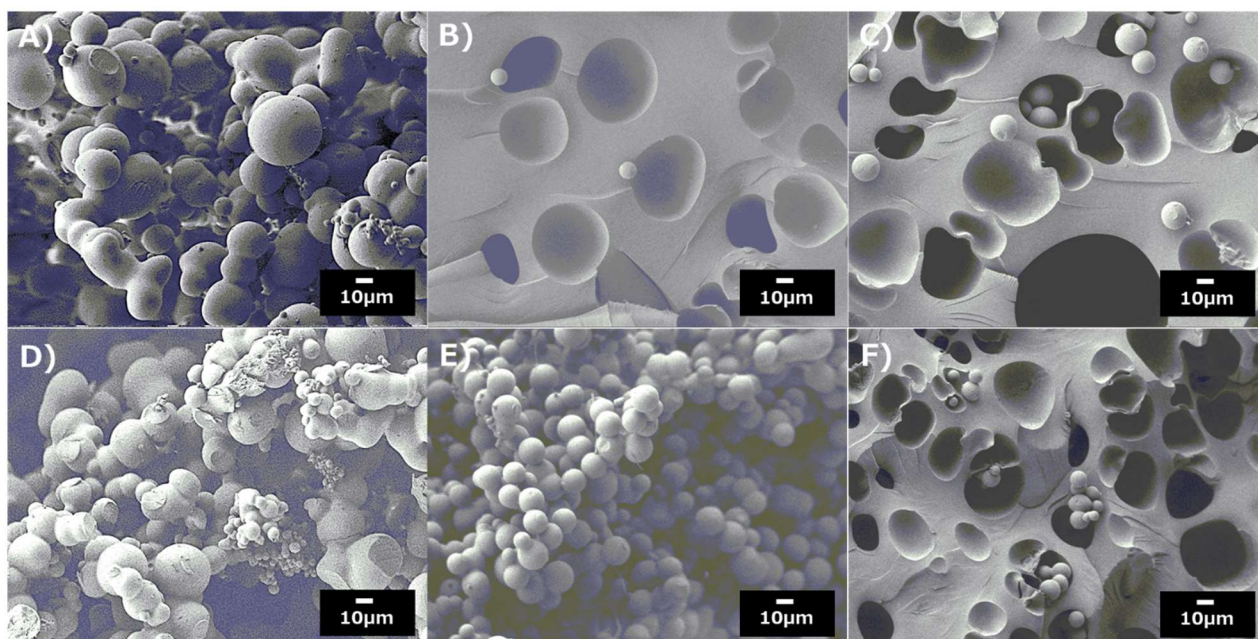


Figure 4-4 SEM images of TVMCTS-DOF porous polymers, monomer concentration A) 20 wt%, B) 30 wt%, C) 40 wt%, TVMCTS-DEHF porous polymers, monomer concentration D) 20 wt%, E) 30 wt%, F) 40 wt%.

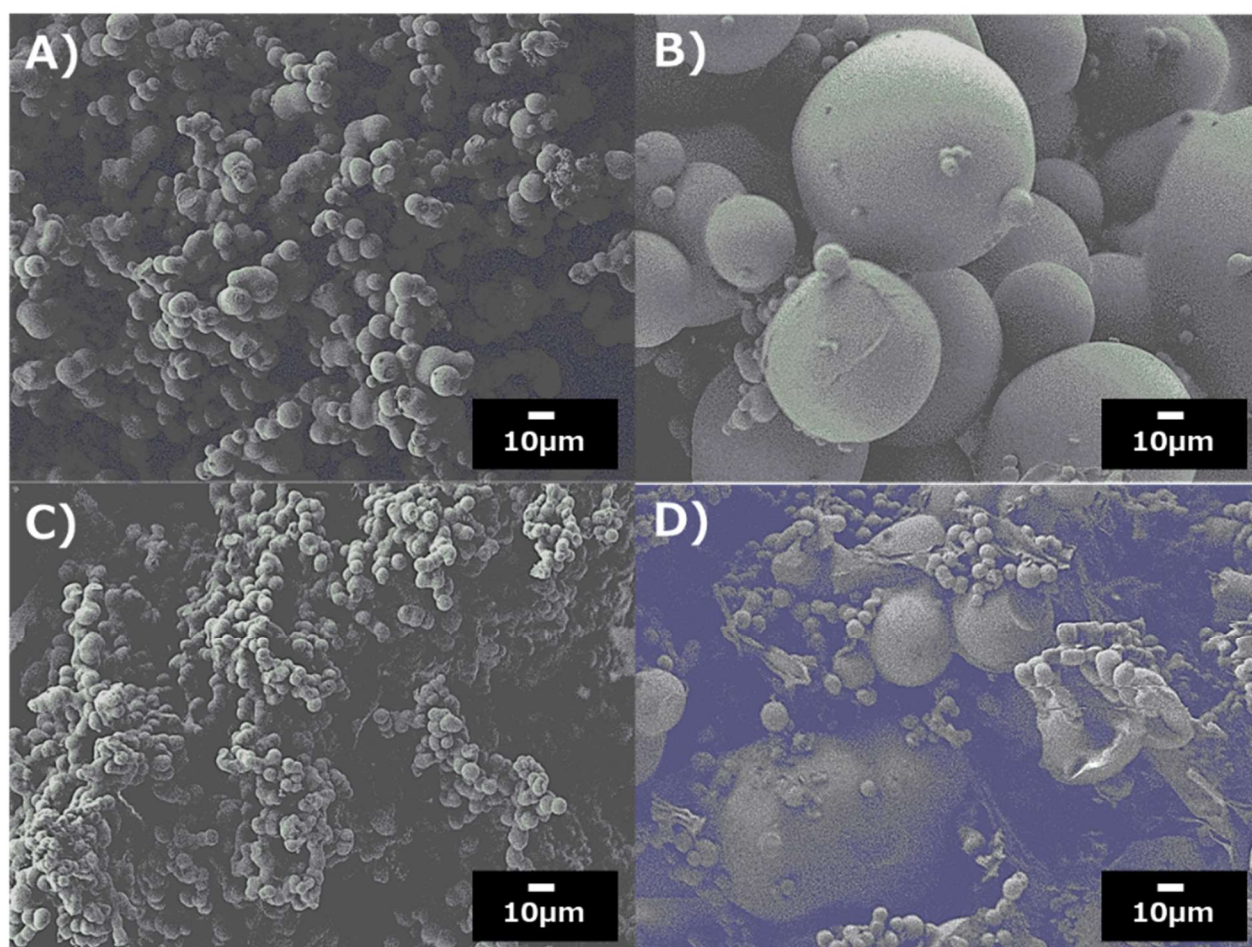


Figure 4-5 SEM images of TVMCTS- DHF/DOF porous polymers, monomer concentration A) 20 wt%, B) 30 wt%, and TVMCTS-DHF/DEHF porous polymers, monomer concentration C) 20 wt%, D) 30 wt%.

圧縮試験による力学的特性解析

SEM 観察により、粒子の凝集構造を有するモノマー濃度が 20 wt% の反応で得られたポリマーと、独立孔構造を有するモノマー濃度が 40 wt% の反応で得られたポリマーについて、圧縮試験を行った。Figure 4-6 にこれらのポリマーの応力-ひずみ曲線を示す。いずれのポリマーも 50N の圧縮では破断しなかった。反応系のモノマー濃度について比較すると、モノマー濃度が 20 wt% の反応で得られたポリマーの方が低いヤング率と二段階のプロファイルを示した。これは、20 wt% の反応で得られたポリマーでは粒子の凝集構造を形成しているため、圧縮に伴って粒子間の空間を埋めるように変形が進み、その後粒子自体の圧縮が起こったものと推測される。ヤング率については側鎖の長さが長いほど低下する傾向がみられた。これは、DHF との反応で得られたポリマーと比較して DOF と DEHF との反応で得られたポリマーの粒子径が大きく、空間充填率が低いことによるものと考えられる。

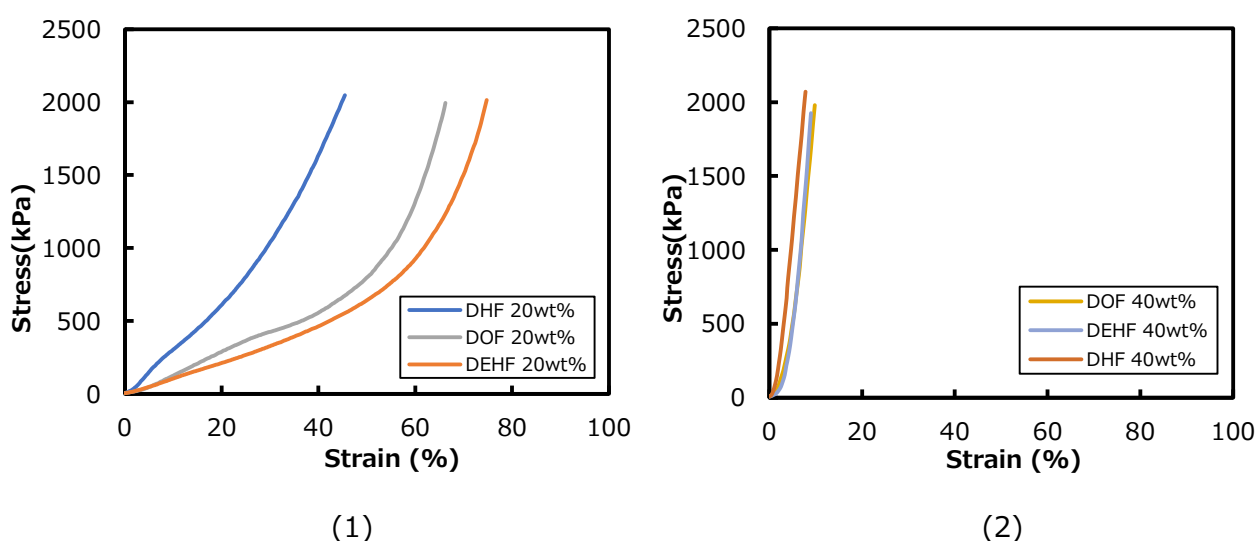


Figure 4-6 Stress-strain curves of TVMCTS-DHF, DOF, DEHF porous polymers, monomer concentration (1) 20 wt%, (2) 40 wt%.

蛍光スペクトル測定

Figure 4-7～4-11 及び Table 4-1 に TVMCTS と DHF, DOF, DEHF より合成された多孔質ポリマーの蛍光スペクトル及び蛍光波長, 量子収率を示す。すべての多孔質ポリマーにおいて、490 および 535 nm 付近に 0-1 および 0-2 分子鎖内一重項遷移に由来する発光ピークが観察された。TVMCTS-DHF 多孔質ポリマーにおいて、モノマー濃度が 20 wt% の反応系で得られたポリマーでは 465 nm、490 nm、535 nm にピーク及びショルダーピークが観測された。また、反応系のモノマー濃度が 30 wt% で得られたポリマーでは 465 nm のピーク強度が減少した。これはフルオレンの濃度が増加したため π スタッキングが生じ、0-0 分子鎖内一重項遷移発光が消失したことによるものと考えられる⁸⁾。またモノマー濃度が 40 wt% の反応で得られたポリマーでは蛍光強度が低下し、蛍光波長がわずかにレッドシフトした。これは、反応系のモノマー濃度の増加によるリンカー分子であるフルオレンの濃度消光と π スタッキングによるものと考えられる⁷⁾。この傾向は TVMCTS-DEHF においても同様に見られた。一方で、TVMCTS-DOF 多孔質ポリマー（反応系のモノマー濃度：20～40 wt%）は、このような発光の変化を示さなかった。これは、TVMCTS-DOF 多孔質ポリマーにおいては、ジオクチルフルオレンユニットの凝集が低モノマー濃度の 20 wt% から生じているためと考えられる⁹⁻¹¹⁾。

次に TVMCTS-DHF/DOF または TVMCTS-DHF/DEHF の共重合体を検討した。モノマー濃度が 20、30 wt% の反応系で得られた多孔質ポリマーについては、483 nm と 490 nm 付近に 0-1 分子鎖内一重項遷移による発光ピークを確認した。特にモノマー濃度が 30 wt% の反応系で得られたポリマーを比較すると、TVMCTS-DHF/DEHF の系は 470 nm 付近の 0-0 分子鎖内一重項遷移に由来した発光ピークを示すのに対して、TVMCTS-DHF/DOF 多孔質ポリマーは 470 nm の発光ピークが消失した。これは DOF が存在することによりフルオレンユニットの凝集が促進されたものと考えられる。

多孔質ポリマーの絶対量子収率を測定した結果、モノマー濃度 20 wt% の反応系で得られた TVMCTS-DHF 多孔質ポリマーは、約 0.2 と高い量子収率を示した。また、モノマー濃度の増加とともに量子収率が減少した。同様の傾向が、TVMCTS-DHF/DOF および TVMCTS-DHF/DEHF の多孔質ポリマーで観察された。一方で、TVMCTS-DOF および TVMCTS-DEHF の多孔質ポリマーでは反応系のモノマー濃度の蛍光量子収率への明確な影響は観察されなかった。高濃度のポリ（9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン-2,7-ジイル）溶液が明確な濃度消光を示すことが報告されていることから、これらの結果は、DHF の影響が大きいと考えられる⁶⁾。すなわち相分離前の溶液状態で生じる濃度消光が多孔質ポリマーの発光挙動に反映されたものと考えられる。

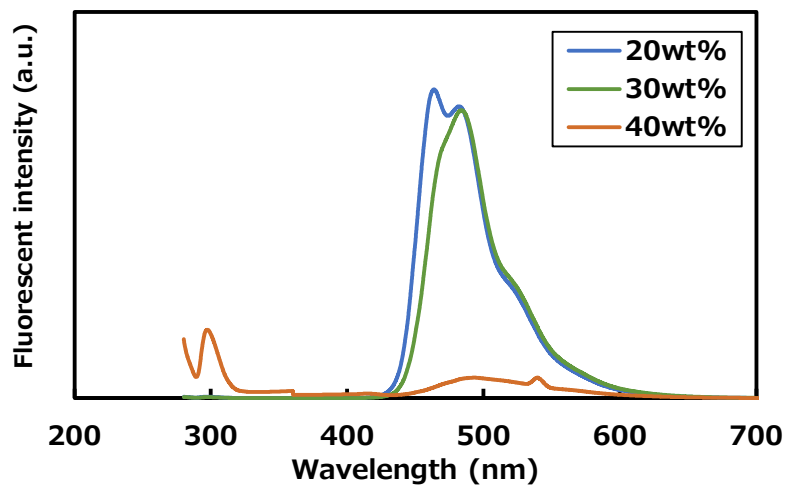


Figure 4-7 PL spectra of TVMCTS-DHF porous polymers: monomer concentration in the reaction solution: 20, 30, and 40 wt%.

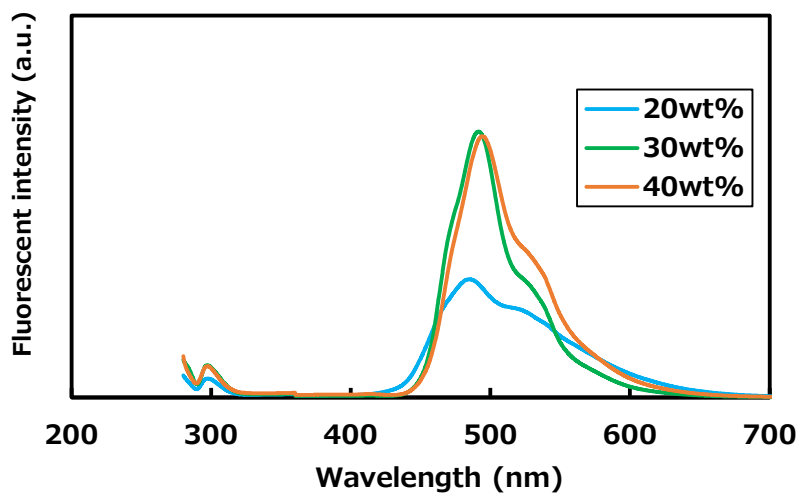


Figure 4-8 PL spectra of TVMCTS-DOF porous polymers: monomer concentration in the reaction solution: 20, 30, and 40 wt%.

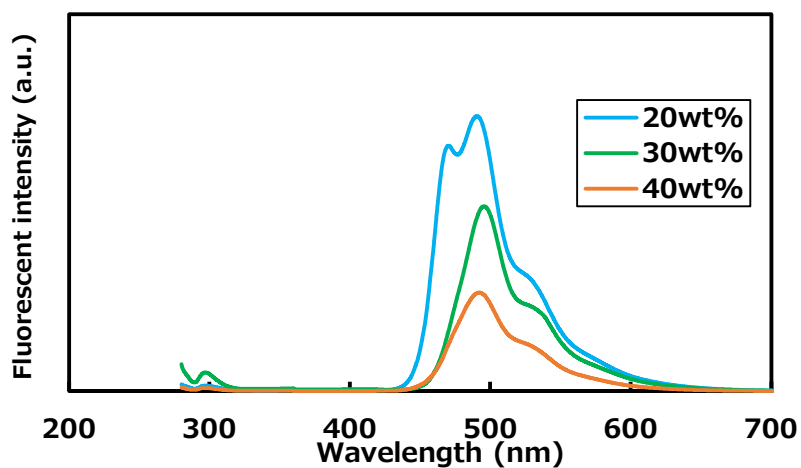


Figure 4-9 PL spectra of TVMCTS-DEHF porous polymers: monomer concentration in the reaction solution: 20, 30, and 40 wt%.

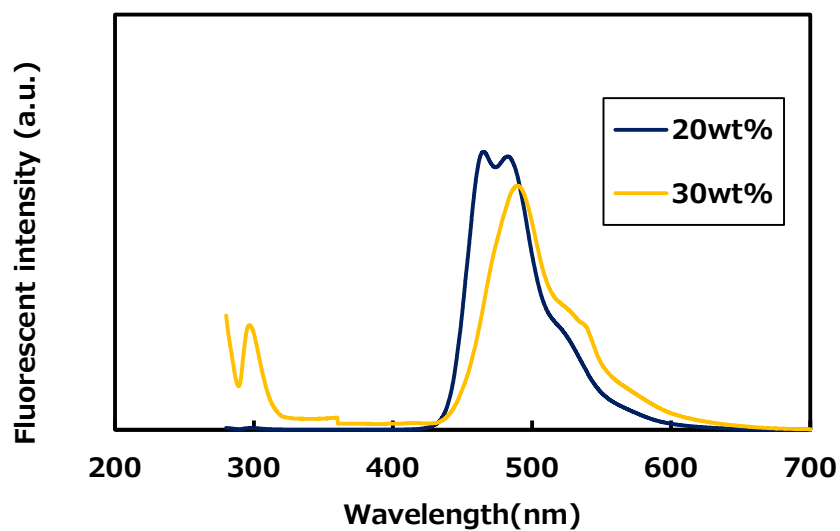


Figure 4-10 PL spectra of TVMCTS-DHF/DOF porous polymers: monomer concentration in the reaction solution: 20 and 30 wt%.

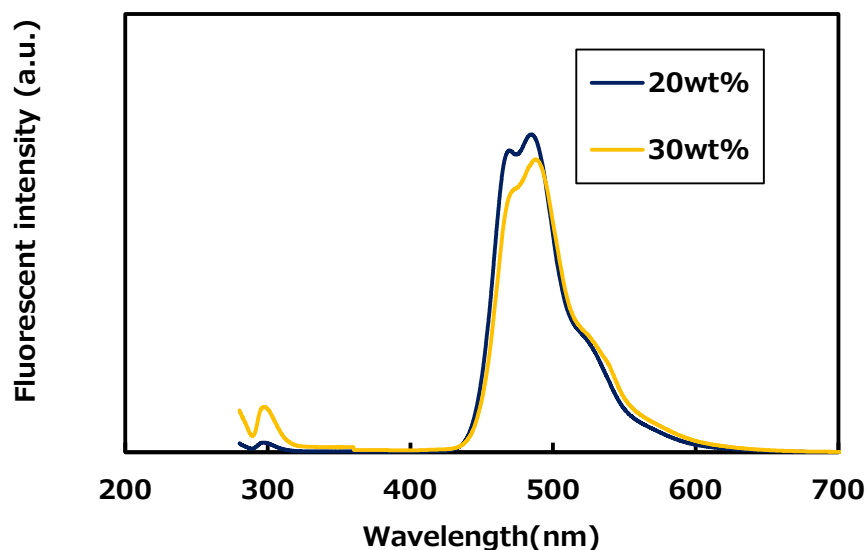


Figure 4-11 PL spectra of TVMCTS-DHF/DEHF porous polymers: monomer concentration in the reaction solution: 20 and 30 wt%.

Table 4-1 Structure and properties of TVMCTS-2,7-dibromo-9,9-dialkylfluorene porous polymers synthesized by Mizoroki-Heck reaction

Run	Linker	Monomer concentration (wt%)	Surface structure	Young's modulus (kPa)	Emission ^c (nm)		Quantum yield
					$\lambda_{\max 0}$	$\lambda_{\max 1}$	
1	DHF	10	layer				
2	DHF	20	globule	31.0	464	482	0.25
3	DHF	30	globule	37.4		484	0.19
4	DHF	40	hole	231.5		493	0.10
5 ^b	DHF	20	globule				
6	DOF	20	globule	9.9		485	0.16
7	DOF	30	hole& globule			491	0.19
8	DOF	40	hole& globule	107.7		494	0.15
9	DEHF	20	globule	9.8	470	491	0.13
10	DEHF	30	globule			492	0.15
11	DEHF	40	hole& globule	104.8		495	0.13
12	DHF/DOF	20	globule	9.5	465	483	0.27
13	DHF/DOF	30	globule			490	0.09
14	DHF/DEHF	20	globule	7.6	469	485	0.33
15	DHF/DEHF	30	globule		470	489	0.09

^a Conditions: DHF (1 mmol), (runs 10, 11: DHF/DOF = 0.5/0.5 mmol/mmol, runs 12, 13: DHF/DEHF = 0.5/0.5 mmol), P(*o*-Tol)₃ (0.12 mmol), Pd(OAc)₂ (0.02 mmol), TVMCTS (0.5 mmol), NEt₃ (1.5 mmol), solvent: DMF, 100 °C in 24 h (^b run 5: 80°C in 1 week). ^c Emission from 0-0 ($\lambda_{\max 0}$) and 0-1 ($\lambda_{\max 1}$) singlet transition excited with 270 nm.

結論

TVMCTS と DHF、DOF 及び DEHF との溝呂木-Heck 反応による多孔質体の合成を検討した。モノマー濃度が 20～40 wt%の反応で多孔質体を得られ、モノマー濃度の増加に伴い、微粒子の連続構造から独立孔を無数に有する構造に変化することが分かった。また、反応系のモノマー濃度が、多孔質体の力学的特性、および蛍光発光の波長に影響を及ぼすことが確認された。

得られた多孔質体の光学的特性としては、 σ - π 共役に由来する発光スペクトルを示し、フルオレン単位の 0-1 および 0-2 分子鎖内一重項遷移にそれぞれに由来した発光ピークを 490 nm および 535 nm 付近に示した。TVMCTS-DHF と TVMCTS-DEHF のモノマー濃度が 20 wt%の反応系で得られた多孔質ポリマーは、フルオレン単位の 0-0 分子鎖内一重項遷移に由来する発光を 470 nm に示した。また、DHF と DOF、または DEHF との共重合体の検討においても同様の結果を示した。

本章で報告した、ビニル基を有する多官能性シロキサン化合物とジブロモジアルキルフルオレンとの溝木-Heck 反応による多孔質ポリマーの合成は、ケイ素-ビニレン構造を持つ σ - π 共役多孔質ポリマーの合成方法として有用であると考えられる。

参考文献

- 1) C. M. Brick, Y. Ouchi, Y. Chujo, M. R. Laine **Macromolecules** (38) (2005) 4661-4665
- 2) C. H. Chou, S. L. Hsu, K. Dinakaran, M. Y. Chiu, K. H. Wei **Macromolecules** (38) (2005) 745-751
- 3) C. Wannasiri, S. Channungkulakul, T. Bunchuay, L. Chuenchom, K. Uraisin, V. Ervithayasuporn, S. Kitkamjornwong **Appl. Polym. Mater.** 2 (3) (2020) 1244-1255
- 4) N. Naga, N. Tagaya, H. Noda, T. Imai, H. Tomoda **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** 46 (13) (2008) 4513-4521
- 5) N. Naga, T. Miyanaga, H. Furukawa **Polymer** 51 (2010) 5095-5099
- 6) N. Naga, T. Miyanaga, H. Furukawa **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** 52 (7) (2014) 973-984
- 7) N. Naga, Y. Sugano, A. Senda **International Journal of Chemistry** 9 (3) (2017) 1-9
- 8) D. Neher, **Macromol. Rapid Commun.** 22 (2001) 1365-1385
- 9) A. Perevedentsev, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, P. Smith **J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.**, 53 (21) (2015) 1481-1491
- 10) L. Xu, J. Zhang, J. Peng, F. Qiu **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.** 53 (9) 633-639,
- 11) A. Perevedentsev, N. Chander, J. S. Kim, D. D. Bradley **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.** 54 (19) (2016) 1995-2006

第五章 総括

本研究では、含ケイ素化合物を用いたジョイント・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について検討した。ジョイントモノマーにはシロキサンまたはシルセスキオキサン骨格を有する多官能化合物を用いて、それらの官能基に対応するリンカーモノマーを反応させることで、有機-無機ハイブリッド多孔質体を合成した。いずれの反応系においても、多孔質体の形成には反応に用いる溶媒の SP 値とモノマー濃度の制御が重要な因子であった。また得られた多孔質体は、ポロゲンの除去が不要であり、非常に高架橋密度であるという特徴を有する材料であった。以下に各章の内容について総括する。

第二章ではヒドロシリル化反応を用いた有機-無機ハイブリッド多孔質高分子の検討を行った。これまでの検討で報告している、環状シロキサンまたはかご状シルセスキオキサン化合物と α,ω -非共役ジエンを用いた均質なゲルを形成する系を用いて、溶媒、モノマー濃度の調整、リンカー分子構造のデザインによる多孔質高分子の生成および多孔質構造への影響を検討した。POSS-HD の系では溶媒に Toluene を用いると透明なゲルが得られるが、Toluene に Methanol を添加した混合溶媒を用いて SP 値を増加させると、SP 値が $9.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ と $10.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ を境にゲルから多孔質体への構造変化が生じることが分かった。これは、混合溶剤を用いてネットワーク構造と溶媒との親和性を低下させたことで相分離が誘発され多孔質体を形成したものと考えられる。モノマー濃度については 10 wt% を境に多孔質体の構造が変化し、直径が $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子が凝集した構造から $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が凝集した数百 nm の緻密な孔を有する構造に変化した。これは、スピノーダル分解による相分離後期において、モノマー濃度が構造の固定化に影響を与えたものと推測される。リンカー分子構造について、ジビニルシラン化合物を用いた系では多孔質体が合成された。また、側鎖に嵩高いジフェニルジビニルシランを用いた系ではすべての反応条件において直径が $3 \mu\text{m}$ 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 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子がからなるより緻密な多孔質体になることがわかった。一方で、反応性がビニル基と比較して低いアリル基を有するジアリルシラン化合物を用いた系では、溶媒と油状の相分離が生じ多孔質体にはならなかった。

第三章ではチオール基を有するランダム型シルセスキオキサンを用いた多孔質高分子の合成を検討した。BDA をリンカーモノマーに用いたトルエン中でのチオール-エン反応では、35wt%以下のモノマー濃度で多孔質体を形成することが分かった。特にモノマー濃度が 25wt%以下の反応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。また UV 光を用いた光ラジカル重合による多孔質体の合成も可能であることも確認した。HDI, MDI をリンカーモノマーに用いたチオールイソシアネート反応においては、溶媒に DMF を用いるとゲルを形成した。このため、DMF にトルエンを添加した混合溶媒を用いて、SP 値を低下させた条件下で反応を行うことにより、多孔質体を得ることができた。イソシアネートを用いた反応は、簡便な多孔質合成法として有用である。

第四章では溝呂木-ヘック反応を用いた有機-無機ハイブリッド多孔質高分子の合成を検討した。リンカーモノマーにジアリ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を生成した。TVMCTS と DHF を用いた反応系では、モノマー濃度が 20~40 wt% の範囲で多孔質体を得られ、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構造に変化した。また、このモノマー濃度の増加に伴う多孔質体の構造変化により、機械強度の増加と蛍光量子収率の低下が確認された。蛍光量子収率については、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、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、蛍光量子収率へのモノマー濃度依存性については DHF の影響が大きいことを確認した。本検討で合成した溝木-ヘック反応を用いたケイ素-ビニレン構造を持つ σ - π 共役多孔質高分子は、高い力学物性と発光特性を

有することが明らかになった。

第二章で得られた多孔質体は、ポリマーネットワークに着目するとナノサイズの網目構造を有する多孔質体であることから、その緻密な孔を利用した気体や液体の分離カラムなどへの応用が期待される。第三章で検討した UV 光を用いた多孔質体の合成手法を用いることにより、多孔質体のパターンニングが可能になり、圧電センサーやマイクロ流路などへの応用が期待される。また、チオールとイソシアネートから形成されるチオウレタン基のように架橋点に高水素結合を有する材料を得ることが出来る。このような高分子材料は溶剤に溶解しないため、成型加工が難しい材料であるが、ジョイント・リンカー型の合成を用いれば容易に作製できるため、生産方法を検討することで新規な特徴を有するフィルムや基板などへの応用が可能であると考えられる。第四章で合成した光学的特性を付与した多孔質高分子は、固体でありながら 0.25 と高い蛍光量子収率を有するため、センサーへの応用が可能である。また、低分子や高分子の蛍光材料存在下で同多孔質を合成することで、分子間のエネルギー移動を用いたより高感度のセンサー材料としての応用が可能になることが期待される。

以上のように、本検討では従来の透明ゲルが生成する反応系から多孔質化を行い、様々な構造の架橋点の導入と光学的特性の付与が可能で有機-無機ハイブリッド材料を作製することが出来た。将来的には、フィルムや粒子化による基板材料へのコーティングをはじめ 3D プリントによる形状制御などを行うことにより、様々なセンサー材料や機能性材料への展開も可能である。本研究のコンセプトのように、既存の材料を合成する反応系においても、反応溶媒を調製するだけで、多孔質体という形状をコンバーティングした古くて新しい材料に発展させることが可能になることが期待される。また、反応点が多く容易にゲル化してしまうという理由で検討が進んでいないネットワークポリマーを形成する反応系についても、本検討のアプローチを用いれば、実用化への可能性が広がることも期待される。

謝辞

本研究の完遂にあたり、指導教官の永直文先生からは終始丁寧かつ多大なご助言を賜りました。厚く感謝を申し上げます。

第四章作成にあたり、北海道大学中野先生、Wang 様には測定の実施及び共著とさせていただきました。ここに感謝いたします。

昨今の大変状況にもかかわらず本予備審査の開催をご快諾いただきました、山下先生、今林先生、北川先生、東京都立大学山登先生に厚く感謝いたします。

SEM 観察や IR 測定など装置なについて教えていただいた佐藤君はじめ永研の皆さまに感謝の意を表します。

2020 年はコロナウィルスに見舞われた影響で先行き不透明かつ時間が少ない中でありましたが、本論を完成できたことは、ひとえに皆様のご支援のおかげです。誠にありがとうございました。