

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23619

研究課題名（和文）ネットワーク構造を精密に予測可能な高分子ゲルの合成

研究課題名（英文）Synthesis of polymer gel with precisely predictable network

研究代表者

阿南 静佳（Anan, Shizuka）

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：40850136

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,100,000円

研究成果の概要（和文）：ゲルなどを構成する高分子ネットワーク構造は、不規則で複雑な構造でありその制御も予測も困難である。高分子ネットワーク構造を精密に設計通りに合成できれば、さらに高い力学特性や高機能性を有するゲルの開発が可能になると期待される。本研究では、申請者がこれまでに報告している結晶成分結合法を用いて、モノマーを結晶中に固定した状態で重合し、生成するポリマーのネットワーク構造をパーコレーションシミュレーションにより精密に予測した。実験値との一致から予測に成功していることが示唆され、さらに通常の合成法では精密に求めることが困難な分岐鎖、ループ構造の割合などについてもシミュレーションから求めることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの高分子化学の発展により、直鎖状高分子の重合度を精密に制御する精密重合は発達してきた。しかし、架橋点間分子量、有効架橋点の割合、分岐鎖構造、ループ構造など複雑な構造を有する高分子ネットワークの制御は未だ達成されていない。精密に設計通りに高分子ネットワークを合成できれば、高い力学特性や高機能性を有する高分子ゲルの開発が可能になり、金属などの代替材料となることが期待される。本研究では、モノマーと架橋剤をナノレベルで規則的な既知の構造中に固定したまま重合するという手法により、生成する高分子ゲルのネットワーク構造を簡便なシミュレーションにより精密に予測することに成功した。

研究成果の概要（英文）：Control of polymer network structure is still challenging because of its complexity and randomness. Precise polymerization of polymer network will enable us to synthesize polymer network with high physical properties and new functionalities. In the present work, we performed crystal component linking, copolymerization of immobilized and mobile monomers in metal-organic frameworks, to control the polymer network structure. The gelation point, network structure was successfully predicted by using percolation simulation with restricted valence.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子ネットワーク 高分子ゲル 精密重合 パーコレーション 金属-有機構造体 固相重合 事後修飾反応 モンテカルロシミュレーション

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

金属の代替材料として、軽量で強靱な高分子が注目を集めている。これまでに、架橋点が可動であるために応力が集中しない環動ゲル (伊藤ら、*Adv. Mater.* **2001**, 13, 485.) や、硬い網目構造と柔らかい網目構造の二重網目構造から構成されたダブルネットワークゲル (Gongら、*Adv. Mater.* **2003**, 15, 1155.) 均一性の高い網目構造を有する TetraPEG ゲル (酒井ら、*Macromolecules*, **2008**, 41, 5379.) など、特異なネットワーク構造を有するために高い力学強度を有する高分子ゲルが開発されてきた。高分子ネットワーク構造を精密に設計通りに合成できれば、さらに高い力学特性や高機能性を有するゲルの開発が可能になると期待される。しかし、架橋点の不均一分布やループ構造、絡み合い構造などの生成などにより、複雑で不均一な構造を有する三次元高分子ネットワーク構造は精密な合成は困難である。また、規則的な構造を有する金属などとは異なり、大きな不均一性を有するためネットワーク構造は直接観測できず、ネットワーク構造と物性の相関が明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究では、生成する高分子ネットワーク構造を高い精度で予測できる合成法の開発を目的とする。従来の高分子合成では、ランダムな衝突により反応が進行する溶液重合が用いられてきたが、反応のランダム性のため正確なネットワーク構造の予測は困難であり、仕込み比やゲルの力学特性からの大まかな予測、もしくは高コストな分子動力学シミュレーションが用いられてきた。申請者はこれまでに、反応点 A を 2 点有するモノマー (A₂ モノマー) を金属-有機構造体 (MOF) の有機配位子として規則的に固定し、未固定の別の反応点 B を有するモノマー (B₂ モノマー) との反応により直鎖状の高分子を合成する、結晶成分結合法を報告している。 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 8018.) この重合方法では、固定する A₂ モノマーの配列によって得られるポリマーの重合度が変化すること、A₂ モノマーの配列に基づいたモンテカルロシミュレーションにより重合度を予測可能であることを報告している。そこで申請者は、モノマーと架橋剤を規則的に配列し、配列したまま重合すれば、同様のシミュレーションによって複雑な三次元高分子ネットワーク構造も予測可能になるのではないかと着想した。実際のモノマーと架橋剤の配置に基づいたシミュレーションにより、精密にネットワーク構造を予測できると考えられる。モノマーと架橋剤は金属-有機構造体 (MOF) の有機配位子として、規則的に固定する。架橋剤の割合やモノマーの配列 (MOF の結晶構造) の選択により、任意のネットワーク構造を有する高分子ゲルを合成可能になると期待される。

3. 研究の方法

申請者は高分子ネットワーク精密重合法の開発を目的として、次の 2 つに取り組んだ。

- 1) 配列したモノマーを用いた重合による高分子網目構造の合成
- 2) モノマーの配列に基づくパーコレーションシミュレーションによる網目構造予測

1) 配列したモノマーを用いた重合による高分子網目構造の合成

反応点を 2 点有する A₂ モノマーと 4 点有する A₄ 架橋剤を有機配位子として用い、両者を任意の割合で混合した MOF を合成した。多種類の配位子を混合した MOF が形成可能であるため、モノマーと架橋剤を様々な割合で規則的に配列可能である (たとえば Yaghi ら、

Science 2013, 341, 882.) 比較的反応点の導入が容易なターフェニルジカルボン酸型の有機配位子と Zn^{2+} を用いて MOF を構築し、X 線結晶構造解析により、モノマーと架橋剤の配列を決定した。続いて、A との反応点 B を 2 点有する B2 モノマーにより A2 モノマーおよび A4 架橋剤と共重合する。重合反応には、反応収率の高い Huisgen 環化付加反応を用いた。重合後に金属イオンを除去することで高分子ネットワークを単離し、ゲル化点やゲル分率、膨潤度の測定、生成したゲルの元素分析によりネットワーク構造を評価した。

2) 配列したモノマー中でのパーコレーションシミュレーションによる網目構造予測

MOF 中での重合を再現したパーコレーションシミュレーションを構築することで、精製した高分子ネットワーク構造を予測した。具体的には、X 線構造解析より明らかになっている実際の結晶構造中の反応点の配列を再現した格子中で一部の格子点の結合数を 2 点以下もしくは 4 点以下に制限したパーコレーションシミュレーションにより、モノマーと架橋剤が混合して固定された系を再現した。シミュレーションにより、系全体に広がる網目構造が構築するかどうか(パーコレート=ゲル化に相当)の判定、最大のネットワークが全体の格子を占める割合(ゲル分率に相当)を調べることで、実験とシミュレーションの近似性を評価した。

4. 研究成果

1) 配列したモノマーを用いた重合による高分子網目構造の合成

反応点としてアジド基を 2 点および 4 点有するターフェニルジカルボン酸(それぞれ、Az₂tpdc と Az₄tpdc)を任意の割合で混合し、 Zn^{2+} と共に MOF (Az_{2/4}MOF) を合成した。粉末 X 線回折測定より、全配位子のうちの Az₄tpdc の割合 (r_4) に関わらず得られた MOF はいずれも IRMOF15 と同型の結晶構造であることが明らかとなった。さらに、プロパルギル基を 2 点有するモノマーを MOF 外部の溶液中から導入し、CuBr 存在下で重合した。IR 測定より、反応後にアジド基に由来する 2090 cm^{-1} のピークが消失したことから、重合反応の進行が示唆された。さらに、酸性溶液中で配位結合を分解したところ、 r_4 が 6% よりも低いときには結晶は完全に溶解し、6% 以上のときには MOF の結晶の形状を反映したゲルへと転化した。配位結合の分解時に溶出した金属イオンとポリマーやモノマーの定量、溶出したポリマーの分子量測定、生成したゲルの元素分析を行い、シミュレーション結果と比較した。

2) モノマーの配列に基づくパーコレーションシミュレーションによる網目構造予測

実験より明らかとなった結晶構造中に、反応点を 2 点有するモノマーと 4 点有するモノマーを固定し、結合数を 2 点および 4 点以下に制限したパーコレーションシミュレーションを行った。パーコレートが生じ始める r_4 の閾値とゲルが生成する閾値、全格子中への最大クラスターの占有率とゲル分率、最大クラスターから求めた元素の割合とゲルの元素分析結果、最大クラスターを除いたポリマーの重合度と溶出したポリマーの重合度などがよく一致したことから、簡便なパーコレーションシミュレーションにより、重合系をよく再現できていることが示唆された。さらに、実際に測定するのが困難なゲルの分岐鎖の割合、ループ構造、有効架橋点についてもシミュレーションから求めることに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kikuchi Hirotsugu, Ashimine Takahiro, Qin Zehui, Higuchi Hiroki, Anan Shizuka, Okumura Yasushi	4. 巻 13
2. 論文標題 Enhancement of Polymer Structural Ordering in Polymer-Stabilised Blue Phases for Improved Electro-Optical Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Symmetry	6. 最初と最後の頁 772 ~ 772
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/sym13050772	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 阿南静佳、小門憲太、佐田和己
2. 発表標題 規則的に固定したモノマー・架橋剤の重合による高分子のネットワーク構造制御
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿南静佳、小門憲太、佐田和己
2. 発表標題 Control of polymerization degree and polymer network structure by crystal component linking
3. 学会等名 2nd G'Lowing Polymer Symposium in KANTO
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿南静佳、菊池裕嗣
2. 発表標題 液晶/MOF複合材料の創製とその物性評価
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿南静佳、菊池裕嗣
2. 発表標題 金属-有機構造体中に包接した液晶の配向変化
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有村優奈、阿南静佳、奥村泰志、菊池裕嗣
2. 発表標題 全方位弱アンカリング界面の創製
3. 学会等名 2020年九州地区高分子若手研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 祝迫宏記、奥村泰志、阿南静佳、山本真一、佐郷弘毅、菊池裕嗣
2. 発表標題 高極性液晶における液晶配向ベクトルの観察
3. 学会等名 2020年日本液晶学会オンライン発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 有村優奈、阿南静佳、奥村泰志、菊池裕嗣
2. 発表標題 全方向に弱アンカリングを示す液晶/基板界面の開発
3. 学会等名 2020年日本液晶学会オンライン発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水城裕太、阿南静佳、奥村泰志、菊池裕嗣
2. 発表標題 高極性液晶の共融現象に基づく熱力学的安定化
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 有村優奈、阿南静佳、奥村泰志、菊池裕嗣
2. 発表標題 アンカリングフラストレーションによる液晶の界面アンカリング制御
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿南静佳、菊池裕嗣
2. 発表標題 規則的な分子配列を有するMOF中でのシアノピフェニル系液晶の配向
3. 学会等名 2020年日本液晶学会オンライン発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 阿南静佳 他	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 639
3. 書名 PCP/MOFおよび各種多孔質材料の作り方、使い方、評価解析	

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------