

氏 名	あおき ひろし 青 木 潤
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 4 4 4 号
学位授与の日付	平成 19 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	重合過程の精密制御による三次元架橋構造の最適化と高分子モノリス分離媒体の開発 (主査)
審 査 委 員	教授 田中信男 教授 吉川正和 教授 宮田貴章 東北大学教授 細矢 憲

論文内容の要旨

本論文は、低分子化合物の分離のための液体クロマトグラフィー（HPLC）用、高分子モノリス分離媒体のラジカル付加重合による新規な調製法の提案である。論文は、序論およびその後の 4 章立ての各論からなる。ミクロドメインサイズを有し、高い分離効率と液体透過率をもつ、共連続構造のポリマーモノリスカラムを開発するという概念に沿って、第 1 章と第 2 章はポリマーの調製法、架橋構造及び構造識別能力についての基礎的解析、第 3 章と第 4 章は、応用的なモノリス調製とクロマトグラフィー的特性解析を記述している。

第 1 章において申請者は、水酸基をもつ 1,3-glycerin dimethacrylate（GDMA）を架橋モノマーとするポリマーモノリス調製において、主に動的光散乱測定の結果をもとに水素結合による分子鎖拘束効果が GDMA ポリマーのスポンジ状の三次元共連続構造形成に寄与していることを示し、粘弾性相分離機構に基づく構造制御の概念を提案している。

第 2 章では、低分子に対するポリマーの構造識別能力についての基礎的検討の中で、二段階膨潤重合法で得られたジメタクリレート架橋ポリマーの架橋構造と低分子化合物に対する選択的保持との関係を解析している。サイズ排除モードおよび逆相モード HPLC において、平面性やかさ高さの異なる種々の多環芳香族化合物などを用いた測定結果に基づいて、ポリマーの構造とクロマトグラフィー保持特性との関連を述べている。

第 3 章は、粘弾性相分離を用いる GDMA ポリマーモノリス調製において超高分子量ポリスチレンをポロゲン（細孔形成剤）として提案し、この系での熱重合により、三次元共連続マクロポーラス構造で、かつメソ細孔とマクロ細孔のサイズがそろった二峰性の細孔径分布をもつ高性能のモノリスカラムが調製できることを細孔径分布測定及び HPLC において実証している。

第 4 章は以上の結果を発展させて、光重合により GDMA ポリマーモノリスカラムの調製を行った結果について述べている。光重合系において、熱重合系よりさらに小さなドメイン、シャープな細孔径分布の GDMA ポリマーモノリスを得て、最終的に HPLC における高性能化の可能性を示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、低分子溶質の分離のためのポリマーモノリス（一体型）カラムの調製法とその構造制御の概念について述べたものである。論文に述べられているようにポリマーモノリスについては、タンパク質やその酵素消化物など、比較的高分子量の溶質の高速液体クロマトグラフィー（HPLC）分離における実用例は多いが、構造制御、構造解析ならびにクロマトグラフィー的特性の解析と高性能化が進んでおらず、低分子分離の実用例は多くない。その意味で本論文の低分子分離を主目的とするポリマーモノリスの開発は、構造制御及び実用的カラムの開発という二つの観点から大きな意義をもつ。本論文では、三次元共連続構造をもつモノリス骨格調製法の開発と構造制御を行い、ドメインサイズ（骨格径と細孔径の和）の微小化とクロマトグラフィー性能の向上に至っている。

架橋性モノマーとして 1,3-glycerin dimethacrylate (GDMA) を用いて粘弾性相分離を用いるモノリス調製法を考案することにより、クロマトグラフィー分離性能と液体透過率とのバランスを検討して、総合的性能の指標としての separation impedance の小さいサブミクロドメインのモノリス構造を得ている。粘弾性相分離においては少量成分のポリマー相と多量成分の溶媒相との間に相分離応答性における大きな差がある場合、スピノーダル分解が抑制されてポリマー相に過渡的な三次元共連続構造が発現するが、本論文ではこの過渡的連続構造を重合初期に迅速に架橋凍結することをモノリス構造制御の概念として提案している。さらに、粘弾性相分離を誘起させる手段として超高分子量のポリスチレン（PS）のクロロベンゼン溶液をポロゲンとする非常に特徴的な組成提案を行っている。このポロゲンは、粘弾性相分離の誘起とともに、PS 成分と溶媒成分の二段階相分離により、サイズのそろったマクロ細孔及びメソ細孔の bimodal 分布の形成をもたらした。HPLC 用のポリマーモノリス調製において粘弾性相分離により共連続構造を実現したこと、及び、超高分子量 PS をポロゲンとして使用し、マクロ細孔とメソ細孔の制御を実現した点に工学的な新規性が認められる。

論文構成は以上の概念を各章で実験的に論証する形であるが、前半 2 章で GDMA の水素結合の寄与の確認、ジメタクリレート系架橋剤のもたらす保持部位の構造の解析など基礎検討を紹介し、後半 2 章で熱重合と光重合による GDMA ポリマーモノリスカラム調製により応用展開する構成であり、次の 5 編の公表あるいは公表予定の論文を主なベースとしている。申請者は、5 編のうち 4 編において筆頭著者となっている。

1. An Examination of the Gelation of Methacrylate Type Crosslinking Agents for the Preparation of Polymer Monolith with 3D Ordered Network Structures. H. Aoki, T. Kubo, Y. Watabe, N. Tanaka, T. Norisue, K. Hosoya, K. Shimbo, *Chemistry Letters*, 33 (2004) 1134-1135.
2. Selective Retention of Some Polyaromatic Hydrocarbons by Highly Crosslinked Polymer Networks. K. Hosoya, H. Aoki, T. Kubo, M. Teramachi, N. Tanaka, J. Haginaka, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43 (2004), 2556-2566.
3. Basic Study of the Gelation of Dimethacrylate-Type Crosslinking Agents. H. Aoki, K. Hosoya, T. Norisue, N. Tanaka, D. Tokuda, N. Ishizuka, K. Nakanishi, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44 (2006) 949-958.
4. Preparation of Glycerol Dimethacrylate-based Polymer Monolith with Unusual Porous Properties Achieved

via Viscoelastic Phase Separation induced by Monodisperse Ultra High Molecular Weight Poly(styrene) as a Porogen. H. Aoki, T. Kubo, T. Ikegami, N. Tanaka, K. Hosoya, D. Tokuda, N. Ishizuka, *Journal of Chromatography A*, 1119 (2006) 66-79.

5. The Investigation of Poly(glycerin dimethacrylate) Based Monolithic Column of Bicontinuous Structure Frozen by Photoinitiated in Situ Polymerization via Viscoelastic Phase Separation. H. Aoki, D. Tokuda, N. Ishizuka, N. Tanaka, K. Hosoya, 投稿準備中.

参考論文

海外出願特許, 出願番号 PCT/JP2006/309313, 出願 2006 年 5 月 9 日, 名称, 高分子多孔質体およびその製造方法

公開 2006 年 11 月 30 日, 出願人, 国立大学法人 京都工芸繊維大学, 株式会社エマオス京都, 共同出願発明者, 細矢 憲, 青木 潤, 石塚紀生, 山本勝也