The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Adhesion of materials using covalent bond formation reaction
Author(s)	関根, 智子
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52310
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　関根　智子　　）	
論文題名	Adhesion of materials using covalent bond formation reaction （共有結合形成反応を利用した材料の接着）

論文内容の要旨

近年、材料接着の分野において、その耐久性や強度向上に対する様々な研究が行われている。しかし、その接着原理の多くが接着剤を介したアンカー効果や、ぬれ性を利用したものであり、化学反応により材料同士を直接接着する報告例は少ない。これまでに、シクロデキストリン(CD)の包接作用を利用した非共有結合によるヒドロゲル間の直接接着は報告されている。本研究は、共有結合による材料間の直接結合を達成することを目的とし、各種官能基を有するゲル、及びガラス基板を作製し、その接触界面において共有結合形成反応を試みた。

本論文第一章では、共有結合形成反応として、まず、鈴木・宮浦クロスカップリング反応を選んだ。この反応は官能基選択性が高くフェニルボロン酸とハロゲン化アリールとの間で進行しビフェニルを形成する。各種官能基を有するヒドロゲルは、何れも主鎖骨格をアクリルアミドとし、*N, N'*-メチレンビスアクリルアミドを架橋剤としてDMSO中でラジカル重合により作製した。フェニルボロン酸 (PB) を有するPB-gel(*x*)、ヨウ化アリール (I) を有するI-gel(*x*)をそれぞれ直方体状に切り出し、垂直に重ね、界面においてPd錯体を触媒とした鈴木・宮浦クロスカップリング反応を行った。PB-gel(*x*)はI-gel(*x*)と強く接着した。ゲル中にPB及びIが存在しない、あるいはPd触媒が存在しない場合に接着はみられなかった。また、接着強度はゲル中のPB及びIの導入量が増大するに従い強くなることが分かり、これらよりゲル同士の接着は界面において鈴木・宮浦クロスカップリング反応が進行し、材料間に共有結合ができたことにより起こったと考えられた。硬質材料としてガラス基板を選択し、基板上に官能基 (PBまたはI) を修飾させ、ゲル同様、鈴木・宮浦カップリング反応による接着を試みた。この場合にも両材料は接着し、ゲル-硬質材料間においても共有結合形成による接着が確かめられた。

本論文第二章では、共有結合形成反応としてCu-catalyzed azide alkyne cycloaddition (CuAAC) 反応を利用した。この反応は官能基選択性が高く触媒添加により比較的速く進行する。アジド基 (Az) を有するAz-gel(*x*)と末端エチニル基 (E) を有するE-gel(*x*)はCuAAC反応条件下で接着した。ゲル中にAz及びEが存在しない、あるいはCu触媒が存在しない場合に接着はみられなかった。また、接着強度はゲル中のAz及びEの導入量が増大するに従い強くなることが分かり、これらよりゲル同士の接着は界面においてCuAAC反応が進行し、材料間に共有結合ができたことにより起こったと考えられた。またこの系においても、置換基 (Az、またはE) を修飾したガラス基板と対応するゲル間の接着がみられた。

本論文第三章では、第一章と第二章で達成された共有結合形成による材料の接着の機構を踏まえ、共有結合形成反応と非共有結合形成反応をともに用いた接着システムの構築に取り組んだ。共有結合形成反応としては、DMT-MMを縮合剤として用いたアミノ基とカルボキシル基の縮合反応を選び、非共有結合形成反応としてはアダマンチル基とβ-CDの包接作用を選んだ。アミノ基とアダマンチル基を有するAminoAd-gel(*x, y*)及び、カルボキシル基とβ-CDを有するCarboxyCD-gel(*x, y*)を作製した。これらのゲル同士を接触させたところ速やかに接着した。この接着は1-アダマンタンカルボン酸ナトリウム (1-AdCANa) を塗布した際には接着しなかったことから、Adとβ-CDの包接による接着であると分かった。包接作用により接着したゲルをDMT-MM水溶液に浸漬させたところ、両ゲル間の接着強度が増大した。また、縮合後の接着の強度はAdとβ-CDの導入量が多いほど強く接着した。これはAdとβ-CDによって形成される非共有結合により、アミノ基とカルボキシル基の反応効率が向上したためであると考えられ、AminoAd-gel(*x, y*)とCarboxyCD-gel(*x, y*)界面において共有結合と非共有結合が協同的に働いたことが示された。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　関根　智子　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教授	原田　明
	副 査　教授	青島　貞人
	副 査　教授	鬼塚　清孝

論文審査の結果の要旨

近年、材料接着の分野において、その耐久性や強度向上に対する様々な研究が行われている。しかし、その接着原理の多くが接着剤を介したアンカー効果や、ぬれ性を利用したものであり、化学反応により材料同士を直接接着する報告例は少ない。これまでに、シクロデキストリン(CD)の包接作用を利用した非共有結合によるヒドロゲル間の直接接着は報告されている。本研究は、共有結合による材料間の直接結合を達成することを目的とし、各種官能基を有するゲル、及びガラス基板を作製し、その接触界面において共有結合形成反応を試みた。

本論文第一章では、共有結合形成反応として、まず、鈴木・宮浦クロスカップリング反応を選んだ。この反応は官能基選択性が高くフェニルボロン酸とハロゲン化アリールとの間で進行しビフェニルを形成する。各種官能基を有するヒドロゲルは、何れも主鎖骨格をアクリルアミドとして DMSO 中でラジカル重合により作製した。フェニルボロン酸 (PB) を有する PB-gel(x)とヨウ化アリール (I) を有する I-gel(x)の界面において Pd 錯体を触媒とした鈴木・宮浦クロスカップリング反応を行った。PB-gel(x)は I-gel(x)と強く接着した。ゲル中に PB 及び I が存在しない、あるいは Pd 触媒が存在しない場合に接着はみられなかった。接着強度はゲル中の PB 及び I の導入量が増大するに従い強くなることが分かり、これらよりゲル同士の接着は界面においてカップリング反応が進行し、材料間に共有結合ができたことにより起こったと考えられた。また、硬質材料としてガラス基板を選択し、基板上に官能基 (PB または I) を修飾させ、ゲル同様にカップリング反応による接着を試みた。この場合にも両材料は接着し、ゲル-硬質材料間においても共有結合形成による接着が確かめられた。

本論文第二章では、共有結合形成反応として Cu-catalyzed azide alkyne cycloaddition (CuAAC) 反応を利用した。この反応は官能基選択性が高く触媒添加により比較的速く進行する。アジド基 (Az) を有する Az-gel(x)と末端エチニル基 (E) を有する E-gel(x)は CuAAC 反応条件下で接着した。ゲル中に Az 及び E が存在しない、あるいは Cu 触媒が存在しない場合に接着はみられなかった。接着強度はゲル中の Az 及び E の導入量が増大するに従い強くなることが分かり、これらよりゲル同士の接着は界面で CuAAC 反応が進行し、材料間に共有結合ができたことにより起こったと考えられた。またこの系においても、置換基 (Az、または E) を修飾したガラス基板と対応するゲル間の接着がみられた。

本論文第三章では、共有結合形成反応と非共有結合形成反応をともに用いた接着システムの構築に取り組んだ。共有結合形成反応としては、DMT-MM を縮合剤として用いたアミノ基とカルボキシル基の縮合反応を選び、非共有結合形成反応としてはアダマンチル基と β-CD の包接作用を選んだ。アミノ基とアダマンチル基を有する AminoAd-gel(x, y)及び、カルボキシル基と β-CD を有する CarboxyCD-gel(x, y)を作製し接触させたところ速やかに接着した。これは Ad と β-CD の包接による接着であると分かった。この接着したゲルを DMT-MM 水溶液に浸漬させたところ、両ゲル間の接着強度が増大した。また、縮合後の接着の強度は Ad と β-CD の導入量が多いほど強く接着した。これは Ad と β-CD によって形成される非共有結合により、アミノ基とカルボキシル基の反応効率が向上したためであると考えられ、AminoAd-gel(x, y)と CarboxyCD-gel(x, y)界面において共有結合と非共有結合が協同的に働いたことが示された。