

Title	Fabrication of Monoliths with Hierarchical Pores by Phase Separation and Their Applications
Author(s)	Wang, Yan
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/89603">https://doi.org/10.18910/89603</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## Abstract of Thesis

Name ( WANG YAN )

## Title

Fabrication of Monoliths with Hierarchical Pores by Phase Separation and Their Applications

(相分離法により構築される階層的多孔構造を有するモノリスの合成と応用)

## Abstract of Thesis

In this doctoral dissertation, different types of hierarchically porous monoliths were synthesized via phase separation including thermally induced phase separation (TIPS) and chemically induced phase separation (CIPS).

Chapter 1: A cost-effective and facile method was developed for the fabrication of two polyimide-based (PI-based) monoliths (pure PI monolith and hybrid PI monolith) with hierarchically porous structure that avoids the shortcomings of traditional methods. In this case, thermally induced phase separation (TIPS) method was used to prepare polyamic acid (PAA) monoliths for the first time, and then the PI-based monoliths were fabricated by thermal imidization. Through the introduction of octakis(glycidyl dimethylsiloxy)octasilsesquioxane to the PAA prepared by 4,4'-oxydianiline and pyromellitic dianhydride, both hydrophobicity and mechanical strengths of the PI-based monoliths were improved. Moreover, the resulting PI-based monoliths exhibited suitable permeability, homogeneous morphology, and superior thermal stability. Adsorption tests demonstrated that the resulting hybrid PI monoliths exhibited better adsorption performance for organic solvents and silicone oil than pure PI monolith. Furthermore, the surface of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) hybridized PI (PI-co-POSS) monolith can be modified into a hydrophilic layer by reaction between the hydrophilic polymer and epoxy groups exposed on the surface. This indicates that PI-co-POSS monoliths have potential in liquid diode application to achieve oil-water separation.

Chapter 2: The present study reported the flexible and highly efficient one-step synthesis of chiral hierarchical porous monoliths *via* cross-linking and polymerization-induced phase separation using substituted acetylene and crosslinker in the presence of porogenic solvent (tetrahydrofuran and methanol) in which the complex doping and complicated procedures were not required. It was demonstrated that hierarchical pore structure with through-pore and high surface area existed in the monoliths, which provides more chiral sites and space for interaction between monolithic materials and the solution. The porous structures and pore size can be adjusted by changing the conditions of phase separation. Moreover, the prepared monoliths exhibited good optical activity, thermal stability and mechanical properties. Therefore, the hierarchically porous monoliths with optical activity were applied in enantioselective crystallization and showed good performance.

Chapter 3: Hierarchically porous boronic acid group-functionalized monoliths that exhibited optical activity were fabricated with a facile method based on crosslinking and polymerization-induced phase separation (CPIPS). The hierarchically porous structure and large surface area were confirmed by scanning electron microscopy and nitrogen gas adsorption/desorption isotherms. In particular, the boronic acid functional group that can interact with a *cis*-diol group was successfully introduced on the skeleton surface of the monoliths. Further, the main chain of the copolymer that constituted the monoliths exhibited a high *cis* content and tacticity, and the monoliths showed good optical activity. Thus, the present study established a facile method to synthesize hierarchically porous boronic acid group-functionalized monoliths with optical activity *via* CPIPS, and the monoliths showed potential in recognition, separation, and adsorption of compound with chirality and *cis*-diol groups.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( WANG YAN )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	宇山 浩
	副 査	教 授	桑畑 進
	副 査	教 授	佐伯 昭紀
	副 査	教 授	林 高史
	副 査	教 授	中山 健一
	副 査	教 授	南方 聖司
	副 査	教 授	櫻井 英博
	副 査	教 授	今中 信人
	副 査	教 授	藤内 謙光
	副 査	教 授	能木 雅也
	副 査	教 授	古澤 孝弘

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、相分離法により構築される階層的多孔構造を有するモノリスの合成と応用に関するものであり、序論と本論三章、総括からなる。その内容を要約すると以下のとおりである。

第一章では、階層的な多孔質構造を有するポリイミド (PI) を基盤としたモノリスの作製において、従来法よりも簡便で高効率な新手法を開発している。4,4'-オキシジアニリンとピロメリット酸二無水物を反応することでPI前駆体であるポリ(アミック酸) (PAA) を調整している。さらに、熱誘起相分離 (TIPS) 法を用いたPAAモノリスの作製に初めて成功しており、PAAモノリスを加熱し熱イミド化することでPIモノリスを作製している。また、PAAの重合溶液にオクタキス(グリシジルジメチルシロキシ)オクタシルセスキオキサン (POSS-epoxy) を添加し反応することでPAA/POSSハイブリッドモノリスを得ている。これを熱イミド化して得られるPI/POSSハイブリッドモノリス (PI-co-POSS) は、疎水性および機械強度が向上することを明らかにしている。さらに、本モノリスは均一なモルフロジーを有する多孔構造を形成し、優れた物質透過性、熱安定性を示している。また、PI-co-POSSモノリスはPIモノリスと比較して有機溶媒やシリコンオイルに対してより高い吸着性能を示すことを明らかにしている。さらに、表面に残存するエポキシ基を利用してPI-co-POSSモノリス表面に親水性ポリマーを修飾することで親水性層と疎水性層の両方を有する材料を作製し、各層における水の吸着特性の差異を実証している。このことは、PI-co-POSSモノリスが油水分離のためのリキッドダイオードとしての応用への可能性を示している。

第二章では、架橋・重合誘起相分離 (CPIPS) 法を用いることで高効率な1段階合成により作製される階層的な多孔構造を有するキラルモノリスを開発している。ポロジェニック溶媒の存在下において置換アセチレンと架橋剤を共重合することで、らせん状高分子により構成される高比表面積な多孔構造を有するモノリスの作製に成功している。また、相分離の条件を変化することで、多孔構造や細孔径を調整することを可能としている。さらに、本モノリスは、高い熱安定性、機械的特性を示し、優れた光学活性を有することを明らかにしている。また、本モノリスは他の光学活性を示すモノリスと比較して高い比表面積を有しており、モノリス骨格表面により多くのキラルサイトを有することを見出している。さらに、本モノリスをエナンチオ選択的結晶化に適用しており、ラセミ体から一方のエナンチオマーを分離する優れた特性を発現することを明らかにしている。

第三章では、CPIPS法を利用した簡便な方法により光学活性を示すボロン酸基導入モノリスを開発している。不斉炭素を有する置換アセチレンモノマーおよびボロン酸基を有するアキラルなモノマー、架橋剤をポロジェニック溶媒の存在下において共重合することでモノリスを作製している。モノリスは高比表面積である階層的な多孔構造と有している。さらに、モノリスを構成する高分子の主鎖は高いcis体含有率およびタクティシティを有することかららせん構造を取っていることを確認しており、モノリスは優れた光学活性を示している。キラル吸着性評価において、ターゲット分子である $\alpha$ -D-グルコースまたは $\alpha$ -L-グルコースはモノリスに導入されているキラリティーの差異に応答し異なる親和性を示しており、この結果はボロン酸基のcis-ジオール基と特異的に相互作用する特性およびモノリスのキラリティーに起因していると考えられている。このように、本モノリスはキラリティーやcis-ジオール基を有する化合物の認識、分離、吸着への応用に対する可能性を有している。

以上のように、本論文では、相分離法を基盤とした階層的多孔構造を有するモノリスの新たな合成戦略が示されており、次世代多孔質材料の新たな設計指針を与えるものである。よって、博士論文として価値あるものと認める。