



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Design of Cross-Linking Point for Morphology Control of Network Polymer [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	古川, 雄基
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11475号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55730
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuki_Furukawa_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 古川 雄基

審査担当者	主査	教授	稲辺 保
	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	伊藤 肇
	副査	教授	佐藤 敏文

学 位 論 文 題 名

Design of Cross-Linking Point for Morphology Control of Network Polymer
(ネットワークポリマーのモルフォロジー制御に向けた架橋点の設計)

近年、ボトムアップ手法によるマイクロメートルやナノメートルの微小サイズでのネットワークポリマーのモルフォロジー制御は主にミセルやベシクルなどの分子集合体を鋳型とした乳化重合によって行なわれている。しかし、乳化重合に適応可能な分子集合体に制限があるため、球状や層状構造以外の形状を持つネットワークポリマーの作製は困難である。よってモールドやフォトマスクを用いたリソグラフィーに代表されるトップダウン手法に比べ、ボトムアップ手法による複雑なモルフォロジーを持つネットワークポリマーの作製は未開拓であり、今後の展開が期待される。

本論文では、このような現況のもと、重合過程での架橋剤間の距離や配向を制御し、架橋点を設計することでネットワークポリマーのモルフォロジーの制御手法の確立を目的としている。全五章のうち第一章においては、ネットワークポリマーの架橋構造とモルフォロジー制御について研究背景から本研究の位置付けを明らかにするとともに、取り組むべき課題及び研究の新規性や独自性が明確に示されている。

第二章では、多官能性かつイオン性の架橋剤を用いて、架橋剤間や重合初期のネットワークポリマー間で働く静電相互作用を利用したモルフォロジー制御を行なっている。四官能性のアニオン性架橋剤を合成し、二官能性モノマーとの縮合反応によってネットワークポリマーを作製し、そのモルフォロジーを走査型電子顕微鏡観察にて評価している。溶媒の誘電率に従って、架橋剤間及びネットワークポリマー間での静電反発と浸透圧に反映したモルフォロジー制御に成功している。重合過程において非水溶媒中で架橋剤間の静電反発を利用した点はネットワークポリマーのモルフォロジー制御に向けた新たな設計として評価できる。

第三章では、ネットワークポリマーの作製に溶液重合ではなく、多官能性モノマーが規則的に固定された多孔性配位高分子結晶を利用する手法を提案している。結晶外形を鋳型形状、配位子を多官能性モノマーとして設計したことで、外部から架橋剤を導入し、配位子間の内部架橋反応および配位結合の分解により、サイズとモルフォロジーを制御した立方体ネットワーク高分子の作製に成功している。一ミリメートルから数百ナノメートルの広い範囲で結晶サイズを制御することで、これを基にして多様なサイズの立方体ネットワーク高分子が作製可能であることを示している。本手法により、多孔性配位高分子結晶のサイズとモルフォロジーを反映したネットワークポリマーが作製可能となり、従来の乳化重合によるボトムアップ的手法と比較して非常に独自性が高いと思われる。

第四章では、第三章から得られた種々のサイズを有する立方体ネットワーク高分子の表面にイオン性官能基を修飾することで、静電的自己組織化を利用した階層構造形成によるモルフォロジー制御を試みている。異種電荷を修飾された立方体ネットワーク高分子を混合した結果、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡観察から、静電相互作用に起因した集合体を形成していることを評価している。また、カチオン性の金ナノキューブも同様にアニオン性表面の立方体ネットワーク高分子の表面上に集積させることに成功し、有機無機ハイブリッド材料に向けたソフトマテリアルとして高い評価が与えられている。

第五章では、本論文で焦点に当てたネットワークポリマーのモルフォロジー制御のために必要な架橋点の設計について整理されている。本研究を通して、溶液重合ではなく、多官能性モノマーからなる多孔性配位高分子結晶を利用する手法を提案したことで結晶外形を鋳型形状として利用可能になる

ことを実証しており、これまで作製が困難であった多面体型のネットワークポリマーの作製指針や新規物性開拓に向けた展開について述べられている。

これを要するに、著者はネットワークポリマー作製における架橋点の制御がネットワークポリマーのモルフォロジー制御手法の一つとして新しい形状を持つ材料の創製に成功し、新たなボトムアップ的な鑄型重合システムとして、高分子化学や超分子化学、材料化学などの研究領域に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。