



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Crystal Cross-Linking as a New Methodology for Designing Polymer Networks [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	石渡, 拓己
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12315号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61824
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Takumi_Ishiwata_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 石渡 拓己

審査担当者	主査	教授	加藤 昌子
	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	石森 浩一郎
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	教授	武田 定

学 位 論 文 題 名

Crystal Cross-Linking as a New Methodology for Designing Polymer Networks
(結晶架橋法：結晶を用いた高分子ゲルの新しい合成手法)

共有結合により形成されるネットワーク構造からなる高分子ゲルは、衛生用品の吸水剤やソフトコンタクトレンズなどの既存の用途のみならず、人工関節やスマートアクチュエーターなどの高度な機能材料としての応用が期待されることから、その高性能化が求められている。高分子ゲルの性能を決定する要因の一つとして高分子ゲルのネットワーク構造が挙げられる。これは高分子ゲルを形成する根本の要素であることから、その物性を大きく左右する。したがって、高分子ゲルの高性能化を考えた時、このネットワーク構造をいかに制御するかが鍵となる。しかしながら、従来、高分子ゲルは溶液中に均一に分散した高分子鎖を架橋することで合成されることから、反応の後期には不均一化し、その結果ネットワーク構造は不規則なものとなる。したがって分子レベルでそのネットワーク構造を精密に制御することは極めて困難である。この点は高分子ゲルの合成において現在も残される大きな課題の一つであり、そのような精密な構造設計が可能な高分子ゲルの合成手法に関しては未開拓の分野であった。

本論文はこのような現況を踏まえ、精密にネットワーク構造の制御された高分子ゲルの合成を可能とする新規手法の開発を目的としており、全五章のうち、第一章では、高分子ゲルに関する背景、及び取り組むべき課題について明確に示されている。

第二章では、高分子ゲルのネットワーク構造の緻密な設計が可能な、新規の高分子ゲルの合成手法として多孔質結晶である Metal-Organic Framework(MOF) を鋳型として用い、モノマーを結晶として周期的に固定化した後、架橋することで高分子ゲルを作製する「結晶架橋法」を提案し、実際にその手法を用いて高分子ゲルの作製に成功している。また様々な晶癖、サイズを有する MOF を鋳型とすることでナノサイズからマイクロサイズまで、形状の整った多面体形状高分子ゲルの作製が結晶架橋法により可能であることを示している。この方法はモノマーを配列し架橋することでモノマーの配列様式に従った制御されたネットワーク構造の高分子ゲルを作製できる点で、従来法と比較して非常に特異的であり、高い新規性、進歩性が明確に示されている。また、結晶化というモノマーの自己組織化を用いて高分子ゲルの形状をボトムアップ的に制御できる点においても新規性が高いと評価できる。

第三章では、結晶架橋法を用いて、より複雑な形状制御、特に中空構造の高分子ゲルの作製を行っている。具体的には、特異な階層構造を有する MOF のエピタキシャル結晶を結晶架橋法の鋳型の MOF として選択し、この階層構造を反映した立方体の形状と中空構造を有する箱型の高分子ゲルの作製に成功している。一般的に中空高分子は球状の形状を有し、多面体形状を有するものは稀であることから、このような箱型の中空高分子は興味深い。

第四章では、結晶架橋法により、高分子ゲルのネットワーク構造そのものの制御について検討している。具体的には異方的な結晶構造をもつピラードレイヤー型 MOF を鋳型として用い、高分子ゲルの作製を検討している。その結果、得られた高分子ゲルは鋳型の MOF の異方性を反映した異方的なネットワーク構造を有し、膨潤させると一方向のみ大きく膨潤することを明らかにしている。これらの結果は鋳型となる MOF の結晶構造を制御することで、高分子ゲルのネットワーク構造をも緻密に制御であることを示しており、結晶架橋法の特徴を明らかにしている。

第五章では本論文を総括している。

これを要するに、著者は新しい高分子ゲルの合成手法として、結晶架橋法の開発に成功し、これを用いることで、これまで困難であった高分子ゲルの形状・サイズなどの巨視的な部分だけでなく、ネットワーク構造といった微視的な部分まで設計が可能であることを示した。本論文は、これまで不可能であった高分子ゲルの自在なネットワーク制御のための指針を与えるものと期待され、高分子化学、材料科学の発展に貢献するところ大なるものである。

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。