

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ハイパーブランチポリスチレンを内殻に有する星形ブロック共重合体の創成とバイオマテリアルへの展開
Title(English)	
著者(和文)	須藤優
Author(English)	Yu Sudo
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10771号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早川 晃鏡,芹澤 武,石曾根 隆,戸木田 雅利,早水 裕平
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10771号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文題目：ハイパーブランチポリスチレンを内殻に有する星形ブロック共重合体の創成とバイオマテリアルへの展開

須藤 優

東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻 早川研究室

本論文は、ハイパーブランチポリスチレンの末端からポリメチルメタクリレートやポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)などの線状ポリマーが放射状に広がった分子形状からなるブロック共重合体の合成と、得られた共重合体の基板界面における挙動に着目し、バイオマテリアルへと展開した内容である。共重合体のバルク状態におけるマイクロ相分離構造や、水-空気界面におけるセグメントの露出性を調べることで、分子形状によって発現する特異な界面挙動を議論した。得られた知見をもとに、この材料をポリスチレン基材に簡便に固定化する手法を確立し、細胞シート工学に用いる温度応答性基材の将来性と生産性を発展させる技術を提案するに至った。

以下、本論文を構成する全7章の概要を記す。

第1章 「序論」

第1章では本研究の背景について述べ、本研究の目的と意義を明確にした。ハイパーブランチポリマーは不規則な分岐構造を有する dendritic 高分子であり、分子鎖同士が絡み合いにくいことから低粘度性、良溶解性、高い物質移動能などの特異な性質を示す。一方、ブロック共重合体は異種の高分子鎖が共有結合により結び付けられている構造から、ミセルやマイクロ相分離構造を形成することが知られている。本研究では、ブロック共重合体の一成分にハイパーブランチ構造を導入した共重合体を設計した。このような星型の一次構造を有する共重合体は、ブロック共重合体と dendritic 高分子の両者の特徴を重ね合わせた性質を発現することが期待される。本論文では星型ブロック共重合体を固体表面修飾に用いることで、細胞シート工学に用いることが可能な温度応答性基材の開発を目指し、星型ブロック共重合体のバルク状態や疎水性-親水性界面における分子の振る舞いを探索する。

第2章 「ハイパーブランチポリマーおよび星形ブロック共重合体の合成」

第2章では、ハイパーブランチポリスチレン(HBPS)、および HBPS をコアとする星型ブロック共重合体の合成方法を示した。可逆的付加開裂連鎖移動重合(RAFT)を用いた自己縮合ビニル重合(SCVP)において、モノマーの分子構造が HBPS の分岐度へ与える影響を検討するため、様々な分子構造を有するスチレン系連鎖移動モノマー(CTM)を設計し、HBPS を合成した。得られた HBPS をマクロ連鎖移動剤(CTA)としてメチルメタクリレート(MMA)や *N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)を RAFT 重合することによって、星型の分子形状を有するブロック共重合体 HBPS-*b*-PMMA, HBPS-*b*-PNIPAM を合成した。原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いた SCVP によって合成した HBPS の末端変換によって CTA 構造を導入し、最後に NIPAM を RAFT 重合することにより、PNIPAM 鎖の本数や分子量が異なる星型ブロック共重合体 HBPS-*b*-PNIPAM を合成した。

第3章 「RAFT-SCVP における分子量分布と分岐度の検討」

第3章では、RAFT-SCVP によって得られた HBPS の分子量分布や分岐度について、CTM の分子構造が与える影響を考察した。トリチオカーボネート基を有する CTM の RAFT-SCVP においては、活性基のアルキル鎖が長いほど高い連鎖移動定数を示し、狭い分子量分布の HBPS が得られることを明らかにした。また本研究で用いた HBPS の分岐度の算出方法を提案し、CTM の分子構造と分岐度の相関を調べた。RAFT-SCVP における2種類の一次反応の反応性比を CTM の分子構造によって変化させ、分岐度の異なる HBPS を得ることに成功した。

第4章 「星形ブロック共重合体のマイクロ相分離構造」

第4章では、星型ブロック共重合体(HBPS-*b*-PMMA)のバルク状態におけるマイクロ相分離構造を分析した。HBPS のコアから多数の PMMA 鎖が広がった分子構造を有する HBPS-*b*-PMMA は、同程度のセグメント比を有する直鎖型ブロッ

ク共重合体が形成するマイクロ相分離構造よりも小さなドメインサイズのドット状構造を形成することが明らかとなった。このことから、コアセグメントが多数の腕セグメントに取り囲まれた分子形状は立体障害により分子鎖同士の相互作用が低く、大きな構造体を形成しにくいことが示唆された。

第5章 「星形ブロック共重合体の水面上単分子膜」

第 5 章では、星型ブロック共重合体(HBPS-*b*-PNIPAM)の両親媒性を利用して、Langmuir 膜、Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜)の作製および分析を行った。HBPS-*b*-PNIPAM と直鎖型ブロック共重合体(PS-*b*-PNIPAM)の比較において、両者の分子量が同程度であれば同程度の極限面積を示すことが明らかとなった。これらのブロック共重合体を用いて LB 膜を作製したところ、HBPS-*b*-PNIPAM は PS-*b*-PNIPAM よりも安定した累積が可能であった。このことから累積膜表面において HBPS-*b*-PNIPAM の PS 部位は PS-*b*-PNIPAM の PS 部位よりも運動性が制限されているため累積膜内へ潜り込みにくく、表面に露出した状態を保ちやすいことがわかる。従って、疎水性－親水性界面において星型ブロック共重合体は 2 成分が分離した構造が安定化されやすいことが示唆された。

第6章 「星形ブロック共重合体を用いたバイオマテリアル」

第 6 章では、HBPS-*b*-PNIPAM を PS シャーレに塗布することによって均一で安定な高分子膜が形成されることを示し、得られたポリマー固定化シャーレは優れた温度応答性を発現することを明らかにした。ポリマー固定化シャーレを用いた細胞培養試験において、37 °C、4 日間の培養でマウス 3T3 線維芽細胞の十分な増殖が確認された。さらに基材を 20 °C に冷却することで、細胞シートが自発的に剥離する様子が確認された。

第7章 「総括」

第 7 章では、各章で明らかになった論点を整理し、本論文の結論を述べた。ハイパーブランチ構造を有するブロック共重合体は、バルク状態の分子間相互作用や、疎水性－親水性界面における単分子膜構造において特異な性質を示すことが第 4 章および第 5 章から明らかとなった。このような界面構造を利用して、第 6 章では星型ブロック共重合体を細胞培養シャーレに塗布することによって、細胞シート工学に用いることができる優れた温度応答性基材の創製に成功した。以上より星型ブロック共重合体の一次構造は、塗布による高分子修飾において有利な分子形状であると結論付けられ、今後様々な応用が期待される。