

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	環状両親媒性ブロック共重合体が形成する自己組織化構造とトポロジー効果に基づく特性
Title(English)	Self-assembled structures by cyclic amphiphilic block copolymers and their properties based on the topology effects
著者(和文)	馬場英輔
Author(English)	Eisuke Baba
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9760号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:手塚 育志,柿本 雅明,芹澤 武,石曾根 隆,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9760号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位（専攻分野）： 博士 Academic Degree Requested	（ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	馬場 英輔		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	手塚 育志
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は“Self-assembled Structures by Cyclic Amphiphilic Block Copolymers and Their Properties Based on the Topology Effects”（環状両親媒性ブロック共重合体が形成する自己組織化構造とトポロジー効果に基づく特性）と題し、英語により記述され、以下の6章から構成されている。

Chapter 1. “General Introduction”では、環状両親媒性ブロック共重合体の合成手法、および直鎖状から環状へのトポロジー変換に起因する特性の変化、すなわちトポロジー効果について概観し、環状構造トポロジーによる高分子機能創出の現状と課題を示すとともに、自己組織化によりトポロジー効果の増幅を目指す本研究の意義を論じている。

Chapter 2. “Synthesis of Cyclic Amphiphilic PS-*b*-PEO through the ATRP-RCM Process”では、原子移動ラジカル重合(ATRP)とメタセシス環化(RCM)反応とを組み合わせ、親水性ポリエチレンオキシド(PEO)および疎水性ポリスチレン(PS)セグメントの鎖長比を系統的に制御した環状両親媒性ブロック共重合体を合成している。すなわち、二官能性PEO開始剤を用いてスチレンをATRP重合し、次いでアリルトリメチルシランを停止剤とする末端変換反応を行い、両末端にアリル基を導入した一連のABA型直鎖状両親媒性ブロック共重合体(L1、L2、L3)を合成している。さらに、Grubbs触媒存在下、希釈条件でのRCM反応によって対応するAB型高分子環化生成物(C1、C2、C3)を合成し、ポリスチレン単独重合体によるモデル反応および¹H-NMR、SECにより構造の同定を行っている。

Chapter 3. “Construction of Micelles and Vesicles from Cyclic PS-*b*-PEO”では、Chapter 2で合成した一連のABA型直鎖状およびAB型環状ブロック共重合体が水中で形成する自己組織化集合体の構造と性質を比較・検討している。L1およびC1からは、動的光散乱(DLS)測定により両者とも直径10 nm程度のミセルが形成されること、さらにC1では、環状構造へのトポロジー変換に伴う約40 °Cの熱安定化効果を認めている。また、L2およびC2からは、それぞれ直径500~900 nmおよび500 nm程度の凝集構造体(Large Compound Micelle)が形成すること、一方L3およびC3では、DLS測定により両者とも直径100 nm程度の構造体を形成し、TEM観察の結果と合わせて二分子膜ベシクルの生成を確認している。さらに、両ベシクルは、純水中ではいずれも80 °Cを超える耐熱性を示す一方、NaClを5%添加すると、L3由来ベシクルがC3由来ベシクルに比べて約5 °Cの相対的な熱安定性を示すこと、またこれとは対照的に、両ベシクルにフルオレセインを包接させNaClを5%添加して比較したところ、C3由来ベシクルがL3由来ベシクルに対して約20 °Cの相対的な熱安定性を示すことを明らかにしている。

Chapter 4. “Cyclic PS-*b*-PEO as a Polymer Surfactant in Toluene/Water Emulsions”では、直鎖状および環状ブロック共重合体(L3およびC3)を界面活性剤として用い、水/トルエン溶液の乳化安定性を比較・評価している。L3が対応するC3に比べ高い乳化安定化効果を示すことを確認し、このトポロジー効果が、直鎖状トリブロック共重合体L3の疎水性両端セグメントによる乳化溶液中のトルエン微小油滴間のブリッジングに起因するとしている。

Chapter 5. “Synthesis of Functionalized Cyclic Polymers Based on Thiolactone Chemistry”では、末端基としてそれぞれチオラクトン基およびジチオベンゾエート基を導入した直鎖状ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)(*l*-PDMA-TLa)をRAFT重合により合成し、この新規テレケリクスを用いて官能基を有する新規な環状PDMA(*c*-PDMA)の合成を検討している。このテレケリクス(*l*-PDMA-TLa)の両末端基は、共にプロピルアミン、エタノールアミン等の求核試薬との反応によって系中でチオール基に変換され、さらに希釈条件でのこれら両チオール基の分子内縮合によりプロピル基および水酸基を導入した*c*-PDMAが合成できることを示している。

Chapter 6. “General Conclusion”では、本論文を総括すると共に、環状両親媒性ブロック共重合体の自己組織化によるトポロジー効果の増幅に関する今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文は環状両親媒性ブロック共重合体の自己組織化によるトポロジー効果の増幅を利用した新規機能性材料創製の新たな設計指針を示すものであり、学術上のみならず工学上および工業上貢献するところが大きい。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	馬場 英輔		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	手塚 育志	
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)		

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis consists of six chapters describing the synthesis of cyclic amphiphilic block copolymers and the properties of their self-assembled structures.

Chapter 1. “General Introduction” describes overviews about the synthesis of cyclic polymers and their properties based on *topology effects*. Furthermore, this chapter discusses the objective of the present study, which aims to amplify of the *topology effects* by self-assembly.

Chapter 2. “Synthesis of Cyclic Amphiphilic PS-*b*-PEO through the ATRP–RCM Process” describes the preparation of cyclic amphiphilic PS–PEO block copolymers through the combination of ATRP (atom transfer radical polymerization) and subsequent ring closing metathesis (RCM) in the presence of a Grubbs catalyst under dilution conditions.

Chapter 3. “Construction of Micelles and Vesicles from Cyclic PS-*b*-PEO” describes the morphologies and the properties of self-assembled structures from cyclic PS-*b*-PEO copolymers with different compositions.

Chapter 4. “Cyclic PS-*b*-PEO as a Polymer Surfactant in Toluene/Water Emulsions” describes the emulsion formation and the subsequent phase separation process of water/toluene mixtures, which were investigated by employing linear PS-*b*-PEO-*b*-PS and its cyclized counterpart, cyclic-PS-*b*-PEO.

Chapter 5. “Synthesis of Functionalized Cyclic Polymers Based on Thiolactone Chemistry” describes an efficient synthetic pathway toward functionalized cyclic poly(N,N-dimethylacrylamide) (PDMA) based on a combination of thiolactone and disulfide chemistry. Moreover, the synthesis was performed in water as a way to introduce a green approach to avoid the use of a large amount of an expensive organic solvent.

Chapter 6. “General Conclusion” summarizes the present study and describes future perspectives on the amplification of the *topology effects* of the self-assembled structures from the cyclic amphiphilic block copolymers.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).