

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Self-assembled Structures by Cyclic Amphiphilic Block Copolymers and Their Properties Based on the Topology Effects
Title(English)	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
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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号		学位申請者氏名	馬場 英輔	
		氏名	職名			氏名	職名
論文審査 審査員	主査	手塚 育志	教授	審査員	早川 晃鏡	准教授	
	審査員	柿本 雅明	教授				
		石曾根 隆	教授				
		芹澤 武	教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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 「序論」”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 「ATRP-RCM 法による環状両親媒性 PS-*b*-PEO の合成」”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 「環状 PS-*b*-PEO によるミセルおよびベシクル構築」”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) が形成されること、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明らかにしている。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 「環状 PS-*b*-PEO を界面活性剤とするによるトルエン/水の乳化」”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、ABA 型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 「チオラクトン法による官能性環状高分子の合成」”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 「結論」”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。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。