

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ポリアスパルテートを組み込んだハイブリッド材料の分子構造転移とマクロ形状応答に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	水野陽介
Author(English)	Yosuke Mizuno
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11460号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:古屋 秀峰,芹澤 武,大塚 英幸,宍戸 厚,斎藤 礼子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11460号, Conferred date:2020/3/26, 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

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	水野 陽介		指導教員 (主)： 古屋 秀峰 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

#### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「ポリアスパルテートを組み込んだハイブリッド材料の分子構造転移とマクロ形状応答に関する研究」と題して、固体状態で主鎖らせん反転挙動を示す、ポリアスパルテート分子のハイブリッド材料について転移に伴う形状応答を検討し、見出した現象について分子論的にその機構を解明したものであり、日本語で書かれ、以下の6章で構成される。

第1章では、ポリペプチドの二次構造と転移挙動に関する従来の研究を概説し、応用例から、ポリアスパルテートが示す固体状態での二次構造転移が持ち得る機能応答性の可能性を論じ、本研究の目的について述べた。

第2章では、ポリ( $\beta$ -フェネチル L-アスパルテート)(PPLA)分子の配向バルクフィルムと光架橋により配向固定化したキセロゲルについて、二次構造転移挙動に伴う異方的なマクロ形状変化挙動を検討した。配向試料は、右巻き $\alpha$ ヘリックスから左巻き $\pi$ ヘリックスへのらせん反転に伴い配向方向に10%程度収縮するという異方的な形状変化が見られた。配向バルクフィルムでは、らせん反転を示さないポリグルタメートを混合することでその変化量が調節可能であることから、配向方向の収縮には左巻き $\pi$ ヘリックスの形成量が強く寄与することが明らかになった。また、配向キセロゲルでは変形後、良溶媒で膨潤すると主鎖らせんが巻き戻るとともに試料形状が復元し、再度らせん反転に伴う形状変化を示すことが明らかになった。得られた成果から、主鎖のらせん反転を利用したらせん軸配向方向に収縮する異方的なアクチュエータシステムの創出に成功したことを示した。

第3章では、ポリメチルメタクリレート (PMMA) キセロゲルネットワークに組み込んだポリアスパルテート分子の二次構造転移挙動を明らかにするとともに、二次構造転移挙動が与える分子ネットワークへの影響を検討した。PMMA ネットワーク鎖にポリアスパルテート分子を組み込んだハイブリッドキセロゲルは、ラジカル重合性基を側鎖の一部導入した PPLA を用いてラジカル共重合により合成した。ポリアスパルテート分子の主鎖は PMMA マトリックス中で架橋された状態においても、昇温に伴いらせん反転することが明らかになった。さらに転移温度でハイブリッドキセロゲルの体積収縮が観測された。この体積収縮挙動は側鎖構造がデシル基のポリアスパルテートを組み込んだハイブリッドキセロゲルにおいても観測されたことから、らせん反転による等方的な体積収縮挙動が引き起こされたことが明らかになった。

第4章では、第3章で見出したハイブリッドキセロゲルのマクロ形状変化について、ポリアスパルテート分子の架橋構造が与える影響を検討し、マクロ形状変化の機構を考察した。ハイブリッドキセロゲルにおいて観測された体積収縮は、架橋構造の異なる PPLA 分子を組み込んだ場合にも観測された。透過型電子顕微鏡観測で得られたポリアスパルテート分子の凝集構造は、側鎖架橋されたキセロゲルではらせん反転に伴って凝集構造が解消したが、主鎖架橋のキセロゲルでは維持されることを明らかにした。キセロゲルでは架橋点を有する PPLA 分子、または擬似的に架橋点となる PPLA 分子集合体が存在し、らせん構造の変化に伴い分子ネットワークが歪み、その歪みを解消するためにキセロゲルは体積収縮することが明らかになった。

第5章では、Grafting-from 法でシリカ粒子表面に修飾された PPLA 分子の二次構造およびその転移挙動について検討を行った。PPLA は粒子表面においても、クロロホルム中で変性溶媒の添加によりヘリックス-コイル転移を示した。また、固体状態においても温度変化にตอบสนองして不可逆的ならせん反転が可能であった。つまり、シリカ粒子表面に化学的に結合された PPLA 分子においても外部刺激にตอบสนองしてらせん反転をはじめとした二次構造転移を引き起こすことが明らかになった。

第6章では、各章で得られた結果を総括して、今後の展望を述べた。

これを要するに、本論文ではポリアスパルテート分子を用いた液晶配向、ゲル、および粒子におけるハイブリッド化を実現し、特殊な環境でもポリアスパルテート分子がらせん反転を示すことを明らかにした。さらに、らせん反転に伴うらせん形状の伸縮によりマクロな形状変化が発現する新たな分子アクチュエータ機能を見出した。

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

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 工学 )
学生氏名： Student's Name	水野 陽介		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	古屋 秀峰	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

This thesis aims to propose new molecular actuator systems of which deformations are induced by a helix-sense inversion of polyaspartate molecules in the solid state. In this study, three kinds of polyaspartate hybrid materials (bulk samples with oriented molecules, xerogels, and core-shell particles) were studied. The helix-sense inversion behaviors of polyaspartates contained in those three hybrid materials and effects of the helix transition on the macroscopic shapes of the hybrids were investigated by molecular approach. The oriented bulk samples were found to shrink about 10% in the direction parallel to the orientation of polyaspartate molecules after the helix-sense inversion. It was clarified that the anisotropic structural change of polyaspartate molecules at the transition caused the macroscopic deformation of sample shape. The polyaspartate-polymethylmethacrylate hybrid xerogels were synthesized by radical copolymerization of polyaspartates having vinyl benzyl group and methylmethacrylate. The xerogels shrunk about 30 vol% smaller at the transition temperature of polyaspartate in the xerogels. The mechanism of the shrinkage of the hybrid xerogels was investigated by comparing three types of the hybrid xerogels having different crosslinking structure. Shrinkage behavior for all three xerogels was observed to be similar. TEM observations revealed that the polyaspartate molecules in all the hybrid xerogels directly or indirectly connected to the xerogel networks at several points. It is considered that the xerogel network crosslinked with polyaspartate molecules was distorted by the decrease in the length in the helix axis direction at the helix-sense inversion, and as a result, the shrinkage of the xerogels occurred. Secondary structure transitions of polyaspartate grafted on silica particles were also investigated. The transitions on the particles were similar to those of the polyaspartate homopolymer. This result suggests that polyaspartate chains grafted on silica particles are able to change their main chain structures even though they are restricted on the particle surface. This study has found the new actuator systems utilizing the deformation of helical structure at the helix-sense inversion in the solid state.

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).