

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)	要約
Type(English)	Outline

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

物質理工学院 応用化学系 応用化学コース 博士後期課程 水野 陽介

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「序論」

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、その応用例から、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「高配向なポリアスパルテート分子集合体のらせん反転に伴うマクロな異形状変化」

ポリ(β -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を中心に、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 α ヘリックスから左巻き π 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 π 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「ポリアスパルテート分子が側鎖架橋されたポリメチルメタクリレート (PMMA) ハイブリッドキセロゲルの合成と二次構造転移による等方的な形状変化」

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が組み込まれたハイブリッドキセロゲルは、ラジカル重合性基を側鎖に一部導入した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「架橋部位の異なるポリアスパルテート-ポリメチルメタクリレート (PMMA) ハイブリッドキセロゲルの温度応答体積変化挙動とその機構」

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察により観測さ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解消したが、主鎖架橋のキセロゲルでは維持されることが明らかになった。キセロゲルには架橋点を有する 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 PMMA ハイブリッドキセロゲルの体積収縮することが明らかになった。

第5章「シリカ-ポリアスパルテートハイブリッド粒子の二次構造転移挙動」

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反応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反応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「総括」

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。