

審査の結果の要旨

氏名 唐彦春

本論文は7章からなり、第1章は序論、第2章は背景、第3章はナノスケールの温度応答性分離膜、第4章はメソポーラス磁気応答分離膜、第5章は複数の刺激応答性を持つ分離膜結論について述べ、第6章でまとめ、第7章で将来展望が述べられている。

1章の序論にて、本研究の背景とスコープについて述べている。

2章においては、刺激応答性ポリマーについての研究例を、温度応答性 (UCST 及び LCST)、pH 応答性ポリマーについてまとめている。続いてメゾ多孔膜作成に用いるブロックコポリマーの相分離構造と分離膜について説明した。加えて、多孔膜への温度応答性導入に関する研究の紹介、ブロックコポリマー合成法の紹介、分析手法に関する解説をした。

3章においては、ナノスケールの温度応答性膜細孔の創製について述べた。メゾ多孔膜は、ポリ(エチレングリコールメチルエーテルメタクリレート)-b-ポリスチレン-b-ポリ(エチレングリコールメチルエーテルメタクリレート) (PMENMA-b-PS-b-PMENMA) をメソポーラスサイズ選択性膜として、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) マクロ多孔質支持層上に構成した。メソ孔の導入には、親水性 PMENMA ドメインに対してメタノールと超臨界 CO₂ による選択的膨潤法で行った。PMENMA は温度応答性を提供する。水透過性は LCST 付近の温度で変化し、細孔サイズが温度制御可能であることを示した。また、PMENMA の側鎖エチレングリコールセグメント数 N が増加すると、応答温度が上昇した。熱的に依存するサイズ選択性膜は、約 5nm の非常に小さな孔サイズを有し、サイズ判別特性を有することを示した。膜の温度応答性は LCST においての変化が急激ではなかったが、代わりに広い温度範囲にわたって徐々に変化が生じた。

4章では、バリア細孔サイズの遠隔制御可能な段階的調整可能な変化を有するメソポーラス磁気応答膜を創製した。膜は、ポリ(エチレングリコールメチルエーテルメタクリレート)-b-ポリスチレン-b-ポリ(エチレングリコールメチルエーテルメタクリレート) (PMENMA-b-PS-b-PMENMA) に埋め込まれた酸化鉄ナノ粒子 (IONP) を含む薄いメソ多孔質サイズ選択層と、ポリビニリデンフルオライド (PVDF) マクロ細孔性支持膜の上に構成された。IONP と PMEOnMA-b-PS-b-PMEOnMA の混合溶液を PVDF メンブレンにスピンキャストした後、メタノールと超臨界 CO₂ の混合液で選択的に膨潤させてメソ孔を親水性 PMEOnMA ドメインに導入した。IONP は小さなクラスター (0.1~1 μ m) に凝集し、PMEOnMA-b-PS-b-PMEOnMA メソポーラストップ層に微細に分散した。水およびデキストランの限外濾過性能に基づく IONP を有する膜に欠陥は見られず、走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像は、それらのバリアー孔のサイズが IONP のありなしにかか

らわずほとんど同一であった。異なる入力エネルギーを有する磁場で刺激すると、水透過性およびデキストラン拒絶性能が調整され、ふるい分けバリアー孔径分布が段階的に調節可能であることが示された。

5章では、RAFT 剤としての 2-シアノ-2-プロピルベンゾジチオエート (CPBD) およびアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用いた可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) プロセスを用いて、異なる PMEOMA / PDMAEMA 比を有するトリブロックコポリマーを合成した。poly(diethylene glycol) methyl ether methacrylate (PMEOMA) 及び poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)(PDMAEMA) は共に温度応答性を有するので、二段階の温度応答性を付与したメゾ孔を創製することができた。温度応答性は、平板上の薄膜上のブラシとして確認し、メゾ孔中の性能は水・デキストリンの透過実験によって、二段階の応答が確認された。さらに、PDMAEMA の有する pH 応答性も確認された。このようなデザインにより、複数の応答性を融合した分離膜が創製できることを示した。

6章では、以上の内容を総括し、7章では、将来の展望を示した。この研究を通して、複数の刺激応答性を持つ分離膜の創製の道筋を示した。この研究成果の当該分野への寄与は非常に大きい。

本論文の内容において、第3章は Kohzo Ito, Ling Hong, Takashi Ishizone, Hideaki Yokoyama との共同研究、第4章は Xi Lin, Kohzo Ito, Ling Hong, Takashi Ishizone, Hideaki Yokoyama, Mathias Ulbricht との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行い解析したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断される。したがって、博士（科学）の学位を授与できると認める。

以上 1,661 字