

論文の内容の要旨

論文題目 Preparation of block copolymers creating spatio-temporal structures and development to sol-gel transition materials
(時空間構造を形成するブロック共重合体の創製とゾル-ゲル転移材料への展開)

氏名 小野田 実真

自然界には随所に階層構造を見出すことができ、その動的な協働が生命現象にとって重要な働きを担っている。例えば、生体高分子であるアクチンの集合-分散挙動は、筋収縮・細胞分裂や血球細胞・アメーバのような原生生物のゾル-ゲル運動などにとって重要な役割を果たしている。しかし、アメーバのように自律的にゾル-ゲル転移を繰り返す材料の創製は未だ実現されていない。またゾル-ゲル転移材料に関する研究において、転移温度や力学強度等の物性を任意かつ精密に制御する手法は確立されておらず、未開拓な側面が多い。本論文では、ブロック共重合体を「空間構造・時空間構造が制御可能なビルディングブロック」として捉え、精密な材料設計と詳細な解析を系統的に行うことでゾル-ゲル振動するマテリアルの創製に成功した。更にゾル-ゲル転移材料のゲル化温度を任意に制御する新しい方法論へと議論を展開した。本論文は全六章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

第一章は緒言であり、階層構造の他に散逸構造と自己集合について説明した後、その概念を基盤とした機能材料を設計する方法論について述べた。散逸構造を有する化学モデルとして Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応について概説するとともに、自己集合が可能な化学モデルとしてブロック共重合体について言及し、機能展開の例としてゾル-ゲル転移材料について示した。さらに BZ 反応をブロック共重合体に組み込んだ自励振動ブロック共重合体を紹介し、本論文の目的と構成が示された。

第二章では自励振動ブロック共重合体の合成手法について検討し、自励振動を駆動させる温度領域を拡大させる方法論について述べその具体的手法を明らかにした。BZ 反応の触媒である $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ を *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) と直接共重合させる手法 (DP 法)、及び NIPAAm とアミノ基含有モノマー (*N*-(3-aminopropyl)methacrylamide) のランダム共重合体に対して $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ をエステル結合により導入する手法 (PM 法) の 2 種類の合成経路により、AB 型自励振動ブロック共重合体を合成し、これら进行评估し

た。DP 法よりも PM 法で合成された自励振動高分子の方が、自励振動を駆動させる幅広い温度領域を与えることが示された。この理由として、モノマーユニットのシークエンスに関する知見から、DP 法よりも PM 法の方が $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ が鎖中でランダムに分布するため隣接効果による酸化阻害を受けにくいためと結論づけた。

第三章では、第二章で論じられた合成手法を応用することで、両末端に自励振動高分子、中央に親水性高分子を有する ABA 型トリブロック共重合体を設計し、溶液粘性を自律的に振動させる材料の創製について検討した。高分子希薄溶液に動的散乱測定を適用することで、高分子ミセルクラスター構造が自律的に形成-崩壊する現象が明らかにした。さらに回転粘度計測定を高分子濃厚溶液に適用することで、30 mPa s 程度のベースラインかつ 2 mPa s 程度の振幅で溶液粘性が振動することを示し、高分子設計の最適化により粘性振幅を更に増幅できる可能性についても述べた。

第四章では、温度応答高分子／親水性高分子／自励振動高分子の 3 セグメントからなる ABC 型トリブロック共重合体を精密に合成し、高分子溶液系でのゾル-ゲル振動を観察した。高分子濃厚溶液に対し、貯蔵弾性率と損失弾性率が大小関係を交叉させながら振動する挙動を動的粘弾性測定により観測した。高分子希薄溶液における解析結果から、高分子ミセルの集合-連結振動がバルクスケールでの振動にまで増幅されたと結論づけた。粘性振動振幅は最大 2000 mPa s に及び、アメーバが実際の運動時に呈する粘性振幅に匹敵する結果を報告した。これは、ゾル-ゲル振動する高分子溶液の創製に成功した初めての例である。

第五章では、これまでのゾル-ゲル転移材料に関する高分子の設計指針を新たな物性制御技術に展開することを試みた。ゲル化温度の異なる二種類の ABC 型トリブロック共重合体を設計し、それらを種々の比率で混合することで、ゲルの力学的性質を一定に保ったままゲル化温度のみを制御可能なことを明らかにした。更に、混合高分子溶液のゲル化過程における各高分子のエンタルピー変化が独立して算出した。本結果と粘弾性測定における解析から、混合高分子が逐次的にネットワークを形成し、混合比を変更しても最終的に形成されるゲル網目密度が一定に保たれていることが示された。

第六章は総括であり、本論文全体の内容をまとめると共に、今後の展開について述べた。

以上のように、本論文では高分子溶液中でのブロック共重合体の空間構造・時空間構造制御を系統的かつ網羅的に解析した。これらのブロック共重合体を用いゾル-ゲル振動を実現させた結果は、生体を模倣する新たな機能材料の創製につながるものである。またゾル-ゲル転移温度を極めて簡便に制御する手法は、ゲル化温度の任意制御を要求されるバイオ材料応用としての展開が期待される。さらに本論文により示されたブロック共重合体に関するゾル-ゲル転移材料の設計論及び高分子溶液における時空間解析手法等の知見は、新機能創出の観点からマテリアル工学の進歩に貢献する。