

## 審査の結果の要旨

氏名 ウィボウオ アリー

これまでにブロック共重合体からのナノ構造形成については、機能性材料開発の観点から多くの研究が行われてきた。しかしながら、それらの例においては、構造形成を導く選択溶媒としては有機溶媒が用いられており、水中における両親媒性ブロック共重合体からのナノ構造形成に関しては、高分子ミセル及び中空高分子ベシクルが知られているのみである。水中における連鎖間会合の駆動力としては、異種荷電性セグメント間の静電相互作用に基づくポリイオンコンプレックス (PIC) が注目される。本論文においては、非荷電水溶性セグメントとしてポリエチレングリコール (PEG)、荷電性セグメントとして正電荷、及び負電荷のポリアスパラギン誘導体からなるブロック共重合体を水中にて会合させることで、高分子ミセル及び中空高分子ベシクルのみならず、共連続構造を含む多様なナノ構造形成が自発的に形成されることを見出し、その形成機構に関しての考察を PIC における PEG の重量百分率 ( $f_{\text{PEG}}$ ) に着目して加えるとともに、これらの新規ナノ構造を有する PIC 材料のバイオマテリアルとしての有用性についても論述を行っている。以下、各章毎に本論文の審査結果の概要を述べる。

第1章では、ブロック共重合体が形成するナノ構造について、その構造形成における基本原理から材料としての応用までを含めて概説するとともに、荷電性セグメントを有するブロック共重合体が水中で形成する PIC について、これまでに高分子ミセル、高分子ベシクルが観察されていることを解説している。さらに、高分子ミセルを球状、高分子ベシクルを一枚膜ラメラとして見たとき、既往のバルクのブロック共重合体に見られる球状、シリンダー、共連続相、ラメラという一連のナノ構造変化が PIC においても発現し得るのではないかという本論文の着目点を述べている。

第2章では、まず、 $f_{\text{PEG}}$ の制御されたPIC作製に用いたポリマーの構造並びにその調製法を説明している。ブロック共重合体としてカチオン性のPEG-*b*-poly([5-aminopentyl]- $\alpha, \beta$ -aspartamide) (PEG-P(Asp-AP)) 及びアニオン性のPEG-*b*-poly( $\alpha, \beta$ -aspartic acid) (PEG-PAsp)、また、ブロック共重合体に添加するホモポリアニオンとしてpoly( $\alpha, \beta$ -aspartic acid) (PAsp) を合成し、特に、PIC中の $f_{\text{PEG}}$ を制御するためにPEG-PAspとPAspを特定の比率で混合する手法を取ったことを述べている。具体的には、25 °Cにおいて $f_{\text{PEG}}$ を6.5-12.1%の範囲で変調させることによって得られたPICを動的光散乱測定とTEM観察により分析を行っている。その結果、 $f_{\text{PEG}} \geq 11.1\%$ では直径20 nm程度の球状ミセル、 $f_{\text{PEG}} = 10\%$ では球状ミセル、及びPICか

らなる短軸径が 12 nm 程度のシリンダー状ミセルの混合物が得られるのに対し、 $f_{\text{PEG}} \leq 9.4\%$ ではマイクロメートルスケールの粒子が得られることを述べている。TEM を用いた内部構造解析の結果、このマイクロ粒子は PIC のネットワークからなる、メソスケールの空隙を含む多孔体構造であり、 $8.8\% \leq f_{\text{PEG}} \leq 9.4\%$ では PIC 径が 12 nm のシリンダーが連結された構造、 $f_{\text{PEG}} \leq 7.7\%$ では PIC の厚みが 13-16 nm の平面が連結された構造を有していることを見出している。さらに、 $f_{\text{PEG}}$  変調に対応した一連の構造形成、すなわち、球状-シリンダー状-連結シリンダー状-連結ラメラ状構造の発現は、ジブロック共重合体に広く認められるマイクロ相分離構造の組成に対する変化 sphere-cylinder-bicontinuous-lamella (球状-棒状-共連続-ラメラ) とよく対応していることを述べている。続いて、 $f_{\text{PEG}}$  をさらに減少させる手段として、PEG の占有体積が温度の上昇に対して減少することに着目し、さらに低い  $f_{\text{PEG}}$  領域における PIC のナノ構造発現を評価している。結果、25 ° C においてミセル状構造を形成していた組成でも、調製温度を 40、あるいは、55 ° C へ上昇させることでネットワーク構造が、さらに 70°C において積層ラメラ構造が形成されることを見出し、これを PEG の脱水和を通じた占有体積変化と凝集性の上昇から説明を行っている。続いて、PEG-PA<sub>sp</sub> のポリアニオン連鎖長を変えることで  $f_{\text{PEG}}$  の変調領域を変え、8.5-14.1%, 7.7-11.1%, 7.2-9.2% の 3 系列において同様の評価を試みたところ、先と同様の  $f_{\text{PEG}}$  領域において類似の構造が得られることを見出し、構造形成において  $f_{\text{PEG}}$  がナノ構造を規定する主要な支配因子であると結論づけている。

第 3 章では、第 2 章において述べたシリンダー状ネットワーク構造の形成過程について考察している。一部のシリンダー状ネットワーク構造 PIC は、PIC 形成の初期段階でサブミクロンサイズのユニラメラベシクル構造を与え、時間とともに会合状態が変化し、最終的にシリンダー状ネットワーク構造に至ることを見出している。さらにこの過程が適切な渦流攪拌操作を行うことで何度も反復できることから、機械的な刺激に応答しての PIC 構造体の解離とそれに続く集合化に基づく現象であると結論している。さらに、このような構造変化に関して速度論的見地からの考察を行っている。

第 4 章では、総括として本論文における結果と意義をまとめるとともに、今後の PIC メソ多孔体のバイオマテリアルとしての応用に関しての将来展望が述べられている。

以上、本論文では、PEG を非荷電性セグメントとして有する反対荷電連鎖からなるブロック共重合体対を用いることによって、PIC における一連のナノ構造発現を初めて明らかにするとともに、その構造を  $f_{\text{PEG}}$  によって制御できることを明らかとしている。これらの構造体は、バイオマテリアルへの応用を意識し、生理的塩濃度で調製されていることから、新たなナノ構造の発現という基礎的な側面のみならず、今後のバイオマテリアル領域での展開が期待出来るメソ多孔体新素材としての有用性も予測出来る。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。