

## 学位論文の要旨

氏名

窪島 由美

学位論文題目

刺激応答性高分子による構造制御されたナノスケール複合体に関する研究

本学位論文は、構造制御されたナノスケールの凝集体及び複合体の調製とその機能評価についてまとめたものである。これらを構築する構成要素として刺激応答性ABA型トリブロック共重合体に着目し、外部環境の変化に伴う凝集体形成及びカチオン性化合物との複合体を調製した。また、刺激応答性ABA型トリブロック共重合体の溶液挙動を観察することで、調製したナノスケール複合体への機能性付与を検討した。

第二章は、分子量の制御された刺激応答性ABA型トリブロック共重合体の調製とその機能評価を目的とし、原子移動ラジカル重合法により分子量の異なる刺激応答性ABA型トリブロック共重合体の調製を検討した。刺激応答性ABA型トリブロック共重合体は、開始剤濃度により分子量を制御することに成功した。また、得られた刺激応答性ABA型トリブロック共重合体は各セグメントの特性に起因した溶液挙動を示した。

第三章では、第二章で調製した刺激応答性ABA型トリブロック共重合体の外部環境に伴う凝集挙動を観察した。疎水性セグメントと温度応答性セグメントから構成された両親媒性の刺激応答性ABA型トリブロック共重合体は、温度変化に応答した凝集挙動が観察された。また、pH応答性セグメントと温度応答性セグメントを有した親水性の刺激応答性ABA型トリブロック共重合体は、pH及び温度変化により凝集体のコア部分とシェル層の構成成分を可逆的に変化させることが確認された。これらの刺激応答性ABA型トリブロック共重合体は、外部環境の変化により凝集構造を制御することが可能であった。

第四章は、刺激応答性ABA型トリブロック共重合体と表面にアミノ基を有したシリカ粒子との静電相互作用を駆動力とした複合体の調製及び構造制御を目的とし、交互吸着法を用いた有機-無機複合膜の調製を検討した。刺激応答性ABA型トリブロック共重合体のカルボキシル基とシリカ粒子表面のアミノ基との静電相互作用により、逐次的な積層が観察された。用いた刺激応答性ABA型トリブロック共重合体の分子量の増加に伴い、積層されるシリカ粒子も増加するという挙動が確認された。これは、分子量が増加するに伴い、刺激応答性ABA型トリブロック共重合体中のカルボキシル基含有量も増加したためであると考えられる。さらに、静電相互作用により調製した有機-無機複合膜内部にアミド結合を導入することで、外部のpH変化に対しても安定な有機-無機複合膜を調製することに成功した。調製した有機-無機複合膜の接触角測定より、温度変化に応答して膜表面の親水性及び疎水性を可逆的に発現することが確認された。

第五章は、刺激応答性ABA型トリブロック共重合体とカチオン性化合物との静電相互作用を駆動力としたナノスケール複合体の調製及び凝集挙動を観察した。カチオン性化合物として多価金属イオン及びPAMAMデンドリマーを用い、複合体形成への影響を検討した。刺激応答性トリブロック共重合体と多価金属イオンとの複合体形成は観察されず、PAMAMデンドリマーにおいてはナノスケールの複合体が形成された。これは、刺激応答性ABA型トリブロック共重合体内部の静電相互作用を形成するセグメントが短いため、結合サイトが多数存在するPAMAMデンドリマーでは自己集合挙動に伴い複合体が形成されたと考えられる。また、凝集形態における高分子構造の影響を検討するため、刺激応答性AB型ジブロック共重合体によるナノスケール複合体の凝集挙動を観察した。得られたナノスケール複合体は、高分子構造に起因した凝集挙動を示した。さらに、ナノスケール複合体は共に温度応答性を示し、複合体形成後も構成要素に起因した機能性を保持していることが確認された。

## 論文審査の要旨

報告番号	理工研 第278号	氏名	窪島 由美
審査委員	主査	青柳 隆夫	
	副査	大木 章	門川 淳一
学位論文題目		Studies on Well-Defined Nano-Complexes Derived from Stimuli-Responsive Polymers (刺激応答性高分子による構造制御されたナノスケール複合体に関する研究)	
審査要旨	<p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は刺激応答性高分子による構造制御されたナノスケール複合体について述べたもので、全文5章より構成されている。</p> <p>第1章は(序章)である。第2章では、分子量の制御された刺激応答性ABA型トリブロック共重合体の調製とその機能評価を目的とし、原子移動ラジカル重合法により分子量の異なる刺激応答性ABA型トリブロック共重合体の調製を検討した。刺激応答性ABA型トリブロック共重合体は、開始剤濃度を変化させることにより分子量を制御することに成功した。また、得られた刺激応答性ABA型トリブロック共重合体は各セグメントの特性に起因した溶液挙動を示すということについて述べている。</p> <p>第3章では、第2章で調製した刺激応答性ABA型トリブロック共重合体の外部環境に伴う凝集挙動の観察について検討した。疎水性及び温度応答性セグメントから構成された両親媒性の刺激応答性ABA型トリブロック共重合体は、温度変化にตอบสนองした凝集挙動が観察された。また、pH及び温度応答性セグメントを有した親水性の刺激応答性ABA型トリブロック共重合体は、pH及び温度変化により凝集体のコア部分とシェル層の構成成分を可逆的に変化させることが確認された。これらの刺激応答性ABA型トリブロック共重合体における、外部環境の変化による凝集構造の制御について検討している。</p> <p>第4章では、刺激応答性ABA型トリブロック共重合体と表面にアミノ基を有したシリカ粒子との静電相互作用を駆動力とした複合体の調製及び構造制御を目的とし、交互吸着法を用いた有機-無機複合膜の調製を検討した。刺激応答性ABA型トリブロック共重合体のカルボキシル基とシリカ粒子表面のアミノ基との静電相互作用により、逐次的な積層が観察された。さらに、静電相互作用により調製した有機-無機複合膜内部にアミド結合を導入することで、外部のpH変化に対しても安定な有機-無機複合膜を調製することに成功した。調製した有機-無機複合膜の接触角測定より、温度変化にตอบสนองして膜表面の親水性及び疎水性を可逆的に発現することが確認された。</p> <p>第5章は、刺激応答性ABA型トリブロック共重合体とカチオン性化合物との静電相互作用を駆動力としたナノスケール複合体の調製及び凝集挙動を観察した。カチオン性化合物としてアミドアミンデンドリマーを用い、複合体形成への影響を検討した。また、凝集挙動における高分子構造の影響を検討するため、刺激応答性AB型ジブロック共重合体によるナノスケール複合体の凝集挙動を観察した。得られたナノスケール複合体は、高分子構造に起因した凝集挙動を示した。さらに、ナノスケール複合体は共に温度応答性を示し、複合体形成後も構成要素に起因した機能性を保持していることが確認された。これは高分子の自己集合挙動の発現において画期的なことであり、複合体形成における高分子構造の影響について検討している。</p> <p>第6章は(結論)である。</p> <p>以上、本論文は刺激応答性高分子による構造制御されたナノスケール複合体に関する研究で高分子の自己集合挙動による凝集体及び複合体形成について検討を行い、凝集挙動における高分子構造の影響を明確にし、異種材料との複合化の可能性を示した。有機又は無機材料性質を生かしながら刺激応答性の付与ができるなど、新機能性材料構築に大きく寄与する。</p> <p>よって、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定する。</p>		

## 最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第278号	氏名	窪島 由美
審査委員	主査	青柳 隆夫	
	副査	大木 章	門川 淳一

2008年2月14日10時00分より理工系総合研究棟2階のプレゼンテーションルームにおいて、学位論文発表会が開催された。32名の出席者があり、本研究の背景、実際の研究の経緯、応用の可能性についての詳細な発表と質疑応答が行われた。具体的には、原子移動ラジカル重合法によるABA型刺激応答性ブロックコポリマーの合成とそのキャラクタリゼーション、水溶液中での環境応答会合挙動、カチオン化シリカナノ粒子との交互積層薄膜の調製、アミドアミン dendrimer を用いた各pH条件下での凝集挙動、化学結合導入によるナノ微粒子の調製とその刺激応答性評価について説明があった。その後、両副査を含め会場から研究全般にわたる質疑応答が行われた。おもな内容は以下の通りである。

【質問】ABA型とABA型のブロック共重合体を用いたときの凝集体の粒径の違いについて。

【回答】ABA型はアニオン性のブロックが完全に dendrimer と相互作用し、その水素結合あるいは疎水性相互作用により凝集体のサイズが大きくなると考えている。ABA型はその構造故の立体障害などの影響で完全に dendrimer と相互作用出来ず、結果としてフリーのアニオン基が存在するために凝集を抑制されるために粒径が小さくなると考えている。相互作用しきれないアニオン基の存在は、表面ゼータ電位測定より確認している。

【質問】ABA型のブロック共重合体の凝集挙動における分子量依存性は。

【回答】実際の凝集体の調製において1種類のブロック共重合体だけを利用しているので依存性については議論していないが、分子量依存性は見いだされると考えている。

【質問】ブロック共重合体の会合挙動において、低pH環境下で溶液の光透過度が100%にならない理由は。

【回答】pH2において測定したが、その条件ではメタクリル酸がプロトン化している。このカルボン酸が水素結合を起こし、自発的に会合体を形成しているので溶液が透明にならなかったと考えている。実際同条件下ではメタクリル酸のホモポリマーは溶解せず沈殿してしまう。

【質問】用いた dendrimer の世代数が若いので内部の3級アミンもブロックコポリマーと相互作用する可能性があるがどうか。

【回答】ご指定の通り相互作用している。各pH条件下で凝集体を形成する比率が存在し、表面の1級アミンと3級アミンの両方の解離挙動を考慮すると化学量論が成り立っている。従って、各アミン種のpKa値が、会合挙動に影響している結果を得ている。

【質問】交互積層によってシリカ粒子とブロック共重合体の複合化において、得られた薄膜の構造と刺激応答性について。

【回答】シリカ粒子のサイズが10ナノメートルであり、ポリマーの大きさと比較して大きいので、隙間をポリマーが埋めるような構造である。したがって体積変化としては観察されない。最外層に存在するポリマーに刺激応答は確認される。

【質問】得られた成果の応用について。

【回答】薬物を内包するDDSが考えられる。金微粒子では刺激に反応して発色が代わるのでセンサーなどに使えると考えられる。

以上のように各質問に対して的確な回答が得られ、審査委員会は申請者が博士課程の修了者としての学力ならびに見識を有するものと認め、博士(工学)の学位を与えるに足る資格を有するものと判定した。