



Title	Stimuli-Responsive Block Copolymers by Living Cationic Polymerization : Precision Synthesis and Self-Association with High Sensitivity
Author(s)	杉原, 伸治
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45123">https://hdl.handle.net/11094/45123</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	すぎはらしんじ 杉原伸治
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第18094号
学位授与年月日	平成15年9月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Stimuli-Responsive Block Copolymers by Living Cationic Polymerization : Precision Synthesis and Self-Association with High Sensitivity (リビングカチオン重合による刺激応答性ブロックコポリマーの合成—精密合成および高感度自己組織化—)
論文審査委員	(主査) 教授 青島 貞人  (副査) 教授 上山 憲一 教授 原田 明 教授 北山 辰樹 教授 佐藤 尚弘

#### 論文内容の要旨

最近、リビング重合の発展とともに、一次構造の制御されたポリマーが合成されるようになり、またそれらが形成する組織体との関係に関する研究も盛んに行われています。しかし、自然界のように、構造の完全に制御されたポリマーが、瞬時に刺激に応答して自己組織化するようなシステムは、分子設計の難しさからほとんど検討されていません。

そこで、本研究ではリビングカチオン重合を用い、構造の規制されたブロックコポリマーを合成し、さらにそれらのシークエンスを綿密に分子設計しました。その結果、新しい刺激応答性高分子を合成しただけでなく、合成したブロックコポリマーから、種々の刺激による高感度自己組織化を実現しました。

刺激応答性セグメントを有するブロックコポリマーの例として、感熱応答性セグメント [ある温度 ( $T_{ps}$ ) 以上で親水性から疎水性へと変化するセグメント] と親水性セグメントからなるジブロックコポリマーをリビングカチオン重合により合成しました。ここで用いた熱応答性セグメント poly (2-ethoxyethyl vinyl ether) [poly (EOVE)] 水溶液は、昇温すると 20°C で親水性から疎水性になります。得られたブロックコポリマー水溶液 (例えば、20wt%) は、低温で低粘度な溶液でしたが、20°C 以上に昇温すると、透明なまま系全体が瞬時にゲル化しました。この変化は可逆的かつ高感度であり、冷却すると元の透明な低粘度溶液に戻りました。透過型電子顕微鏡、小角中性子散乱等の測定の結果、poly (EOVE) の  $T_{ps}$  を境に約 20nm の poly (EOVE) コアを持つ球状ミセルを形成するだけでなく、条件によってはそれらが 100 nm の単位格子をもつ BCC 構造を形成し、ミセルのパッキングまたは相互作用により物理的にゲル化していることがわかりました。また、この物理ゲル化をモデルに、様々な性質のセグメントを組み合わせたジブロックまたはトリブロックコポリマーを合成し、種々のパターンで物理ゲル化させることができました (例えば、ある温度範囲だけでゲル化、熱以外の刺激としてある有機物質添加により系全体を瞬時に組織化)。

一方、このような物理ゲル化には、刺激応答性セグメントが重要な役割を果たすこともわかり、さらに新しい感熱応答性セグメントを、親水性モノマーと疎水性モノマーの共重合により合成しました。特に、各ユニットのシークエ

ンス分布が感熱応答性の発現に大きな影響を及ぼすことを見だし、ランダム性と熱応答性の感度との関係を明確にしました。

### 論文審査の結果の要旨

最近、一次構造の制御されたポリマーが合成されるようになり、またそれらが形成する組織体との関係に関する研究も盛んに行われている。しかしこれまで、自然界のように、構造の完全に制御されたポリマーが、瞬時に刺激に反応して自己組織化するようなシステムはほとんど検討されていない。

そこで本学位論文では、リビングカチオン重合により構造の規制されたブロックコポリマーを合成し、それらのシーケンスを綿密に分子設計した結果、新しいタイプの刺激応答性高分子の合成だけでなく、種々の刺激による高感度自己組織化を可能にした。例えば、リビングカチオン重合により合成した感熱応答性ジブロックコポリマーの水溶液を昇温すると、可逆的かつ高感度に球状ミセルを形成するだけでなく、条件によってはそれらが BCC 構造の超格子構造を形成（物理ゲル化）することを見出した。また、様々な性質のセグメントを組み合わせ、種々のパターンによる物理ゲル化も設計した。

一方、このような物理ゲル化に重要な刺激応答性セグメントも、新しい分子設計により合成した。特に、各ユニットのシーケンス分布が感熱応答性の発現に大きな影響を及ぼすことを見だし、ランダム性と熱応答性の感度との関係を明確にした。

これらの結果は、学術的に非常に興味深いだけでなく、今後機能性高分子を設計・合成していく上で重要な、新しいコンセプトを提案している。以上のことより、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。