

Title	SYNTHESIS AND SELF-ASSEMBLING PROPERTIES OF PH-RESPONSIVE AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMERS WITH WELL-DEFINED BLOCK LENGTHS
Author(s)	光上, 義朗
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48794
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	みつ 光 　　かみ 上 　　よし 義 　　ろう 朗
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 2 1 7 8 4 号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 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	SYNTHESIS AND SELF-ASSEMBLING PROPERTIES OF PH-RESPONSIVE AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMERS WITH WELL-DEFINED BLOCK LENGTHS (精密制御されたブロック長を有する pH 応答性両親媒性ブロックコポリ マーの合成と自己組織化特性)
論文審査委員	(主査) 教授 青島 貞人 (副査) 教授 佐藤 尚弘 教授 井上 正志 准教授 金岡 鍾局

論 文 内 容 の 要 旨

疎水性のブロックと親水性のブロックを有する両親媒性のブロックコポリマーは、水溶液にすると、疎水性のブロックが会合（自己組織化）して、界面活性剤が形成するミセルに似たポリマーミセルを形成することが知られている。従来、このようなブロックコポリマーは、アニオン重合、カチオン重合、グループ移動重合など、使用できるモノマーや溶媒に制限の多い重合方法で合成されていた。また、多くの場合、疎水性のブロックは常に疎水性であり、ブロックコポリマーの水溶液を調製する際には、親水性有機溶媒からの段階的な透析や長時間の加熱などが必要であった。

各種の重合方法の中で、ラジカル重合は使用できるモノマーや溶媒の選択肢は最も広いが、従来ポリマー分子量の厳密な制御やブロックコポリマーの合成は出来なかった。しかし、近年になって安定ニトロキシドラジカルを利用する重合方法、原子移動ラジカル重合法、可逆的付加-開裂連鎖移動（RAFT）重合法などの“リビングラジカル重合法”と呼ばれる技術が開発され、ラジカル重合でもポリマーの分子量や構造を厳密に制御できるようになってきた。

本研究では、これらのリビングラジカル重合法の中でも最も新しい RAFT 重合法を用いて、酸やアミンなどの官能基を有し、pH によって水への溶解度が増減するモノマーを重合し、一方のブロックの親水性・疎水性を水溶液の pH 変化によって可逆的に変化させられる pH 応答性の両親媒性ブロックコポリマーを各種合成した。このようなブロックコポリマーは、ポリマーミセルの形成を pH 変化によって容易にかつ可逆的に制御することが出来るため、従来の両親媒性のブロックコポリマーの溶解に必要であった透析や加熱などの複雑な操作が不要となる。本研究では、各種ブロックコポリマーの水溶液中での自己組織化特性についても静的・動的な光散乱、蛍光プローブ法、NMR、pH 滴定などの手法を用いて詳しく分析した。

まず、重合の制御が比較的容易なスチレン系モノマーを用い、一方のブロックがカルボキシル基、他方のブロックがスルホン基を有するアニオン性のブロックコポリマーの合成を行った。このブロックコポリマーは高い pH ではユニマーとして水に溶解したが、pH を下げるとカルボキシル基が水不溶性となり、ポリマーミセルを形成した。合成に際し、RAFT 重合に用いられる連鎖移動剤に求められる化学構造上の特徴についても考察した。続いて、同じくスチレン系のモノマーを用いて、一方のブロックが 3 級アミン基、他方のブロックが 4 級アミン基を有するカチオン性ブロックコポリマーを、3 級アミン基を有するブロックの長さを変えて合成した。このブロックコポリマーは、アニ

オン性のブロックコポリマーと異なり、低 pH で水に溶解し、高 pH では 3 級アミンが水不溶性となってポリマーミセルを形成した。また、光散乱の結果から、3 級アミン基を有するブロックが長くなるほど、ポリマーミセルの流体力学的半径が増大し、会合数も大きくなることが分かった。さらに、同じモノマー種と組成から成るカチオン性ランダムコポリマーを合成し、その自己組織化挙動を調べた。その結果、ランダムコポリマーは、ブロックコポリマーとは異なり、高 pH で単分子ミセルを形成することが分かった。

RAFT 重合法は、他のリビングラジカル重合法では困難なアクリルアミド系モノマーの重合制御も可能であることが本研究の途中で明らかになったので、スチレン系モノマーと同様にアクリルアミド系モノマーを用いてアニオン性ブロックコポリマーとカチオン性ブロックコポリマーを合成し、これらのポリマーの水溶液中での自己組織化挙動を分析した。

著者の知る限り、本研究は RAFT 重合法による両親媒性ブロックコポリマーの合成の最初の報告例である。

論文審査の結果の要旨

本研究は、学術的にも工業的にも重要な両親媒性ブロックコポリマーの合成をリビングラジカル重合法の一つである可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT) 重合法により行っている。従来、このようなブロックコポリマーは、アニオン重合、カチオン重合、グループ移動重合など、使用できるモノマーや溶媒に制限の多い重合方法で合成されており、RAFT 重合法での例としては世界初である。本研究ではこの新しい RAFT 重合法を用いて、酸やアミノ基などの官能基を有し、pH によって水への溶解度が変化するモノマーを重合し、一方のブロックの親水性・疎水性を水溶液の pH 変化によって可逆的に変化させられる pH 応答性の両親媒性ブロックコポリマーを各種合成した。本ブロックコポリマーは、ポリマーミセルの形成を pH 変化によって容易にかつ可逆的に制御することが出来るため、従来の両親媒性ブロックコポリマーの溶解に必要であった透析や加熱などの複雑な操作が不要となった。本研究では、各種ブロックコポリマーの水溶液中での自己組織化特性についても静的・動的散乱、蛍光プローブ法、NMR、pH 滴定などの手法を用いて検討した。

例えば、スチレン系モノマーを用いて、一方のブロックが 3 級アミノ基、他方のブロックが 4 級アミノ基を有するカチオン性ブロックコポリマーを、3 級アミノ基を有するブロックの長さを変えて合成した。このブロックコポリマーは、アニオン性ブロックコポリマーと異なり、低 pH で水に溶解し、高 pH では 3 級アミノ基が水不溶性となってポリマーミセルを形成した。また、光散乱の結果から、3 級アミノ基を有するブロックが長くなるほど、ポリマーミセルの流体力学的半径が増大し、会合数も大きくなることが分かった。さらに、同じモノマー種と組成から成るカチオン性ランダムコポリマーを合成し、その自己組織化挙動を調べた。その結果、ランダムコポリマーは、ブロックコポリマーとは異なり、高 pH で単分子ミセルを形成することが分かった。

このように、本研究では新たな構造の疎水性ブロックと親水性ブロックを有する両親媒性ブロックコポリマーを合成する方法を明らかにしただけでなく、水溶液にすると、ブロックポリマー特有の様々な組織体を形成することを示している。これらの結果は、学術的に非常に興味深いだけでなく、今後両親媒性ポリマー合成における実用化への新しい道筋を示している。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。