

京都大学	博士（工学）	氏名	黄瀬 雄司
論文題目	Fundamental and Applied Studies on Molecular Bottlebrushes with Particular Reference to Side-Chain Conformation and Dynamics（側鎖のコンフォメーションとダイナミクスに関連したボトルブラシポリマーの基礎および応用研究）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>高密度に側鎖を有する楕形ポリマーであるボトルブラシポリマー（BBP）は、側鎖間の排除体積効果に起因した主鎖の剛直化やそれに伴う液晶化、絡み合いの低下をはじめとする種々の特異な特性を発現するため、注目されている分子構造の一つである。本論文は、BBPの分子鎖特性と機能についての理解を深めるために、主鎖にセルロースを有する新規BBPの合成とコンフォメーション解析ならびに高次構造形成に取り組むとともに、メタクリレート系主鎖・側鎖を有するBBPに特有の分子鎖運動性の観点から液晶の低アンカリング特性の発現機構の解明を企図したもので、序論と6章から構成されている。</p> <p>第1章は序論で、研究目的とその背景および本論文の概要がまとめられている。第2章から第7章は二つの部に分かれている。</p> <p>第一部では、BBPの主鎖として、半剛直かつキラルなポリマー種であり、繰り返し単位あたり3種の水酸基を持つセルロースに着目している。</p> <p>第2章では、このセルロースの6位水酸基を保護した誘導体を出発原料とし、2,3位、次いで脱保護後の6位に、位置選択的に異種側鎖を導入する手法を検討し、2法によりヤヌス型セルロース系BBPの合成に成功している。第一の合成経路では、ウィリアムソンエーテル反応により2,3位にポリエチレンオキサイド（PEO）を、次いで、脱保護、ペンチノイル基導入、クリック反応により6位にポリスチレン（PSt）鎖を導入し、逐次grafting-to法によりヤヌス型セルロース系BBP（PEO-PSt-cellulose）の合成に成功している。第二の合成経路では、開環重合（grafting-to法）を用いて、ポリ（<math>\epsilon</math>-カプロラクトン）（PCL）を2,3位水酸基より成長させることで、高分子量の側鎖導入を達成している。</p> <p>第3章では、6位に単一側鎖（PSt鎖）を有するセルロース系BBPを対象として、貧溶媒であるDMF（10mM LiBr含有）中における側鎖および主鎖のコンフォメーションを評価している。具体的には、Small Angle X-ray Scattering（SAXS）プロファイルの断面Guinier近似によりボトルブラシの半径を算出し、その側鎖重合度依存性から、側鎖は「collapsed state」なる状態にあり、断面に方向に均一な密度プロファイルを有していることを明らかにしている。さらに、Size Exclusion Chromatograph-Multi Angle Light Scattering（SEC-MALS）法により回転二乗半径の主鎖重合度依存性を算出、みみず鎖モデルにより主鎖剛直性を評価し、これが測定した側鎖分子量範囲ではほぼ一定で、セルロース鎖本来の剛直性によりBBPコンフォメーションが維持されていることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、DMF（10mM LiBr含有）中におけるヤヌス型セルロース系BBP（PEO-PSt-cellulose）の断面構造の評価を試みている。具体的には、側鎖重合度の異なるPEO-PSt-celluloseに加えて、単一成分BBP（PSt-cellulose および PEO-cellulose）を対象として、SAXSプロファイルの断面</p>			

Guinier 近似により断面の回転二乗半径 ( $S_{c,SAXS}^2$ ) を算出し、繰り返し単位あたりの PSt 分子量に対する依存性を、均一および各種相分離を仮定したシリンダー状モデルを用いて検討している。これにより、セルロースコア、PSt ドメイン、PEO ドメインの密度を評価するとともに、PEO ドメインへの塩偏析により PEO-PSt-cellulose の異種側鎖は分子内で相分離し、ヤヌス状の断面を形成していることを明らかにしている。DMF は、PSt に対する貧溶媒、PEO に対する良溶媒の選択溶媒であることから妥当であると判断される。さらに、PEO-PSt-cellulose の SEC-MALS 測定結果をみみず鎖モデルにより解析し、想定したシリンダー状モデルによる検討が妥当であったことを確認している。

第 5 章では、ヤヌス型セルロース系 BBP (PCL-PSt-cellulose) がバルク中で形成するマイクロ相分離構造について検証している。具体的には、側鎖重合度の異なる試料のキャスト膜を 120 °C で 24 h 熱処理した後、SAXS および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により評価し、PCL と PSt の体積分率が 50/50 近傍にあるとき、ラメラ構造を形成することを明らかにしている。示差走査熱量測定により PCL の結晶化度を約 55% と見積もるとともに、この結果も踏まえ、RuO<sub>4</sub> 染色した試料の TEM 像において PSt ドメインに加えて PCL の結晶および非晶ドメインを帰属し、主鎖近傍では PCL が結晶化できず、主鎖に沿ってアモルファス領域を形成していると考察している。

第二部では、アルコキシシリル基を部分導入したメタクリレート系 BBP の架橋膜が、液晶ディスプレイ (LCD) の高機能化にも有用な液晶低アンカリング特性を発現することに着目し、その発現機構について検討している。

第 6 章では、この低アンカリング特性について、BBP の側鎖の運動性の観点から議論している。未架橋 BBP/液晶の混合物の相図と BBP 架橋膜の液晶に対する膨潤度の比較により、架橋度は BBP の運動性に影響を及ぼすほど高くないこと確認した上で、BBP/液晶混合物のレオロジー測定を実施し、側鎖の運動タイムスケールがアンカリング特性評価時の液晶配向タイムスケールに対応し、BBP 架橋膜界面での低アンカリング特性が側鎖ダイナミクスに支配されており、いわゆるグライディングアンカリングによることを明らかにしている。

第 7 章では、BBP 架橋膜を有する液晶セルに対して、電圧をステップ印加した際の透過光強度の時間発展を、偏光顕微鏡下、高速度カメラで検出し、異なる時間スケールの緩和過程を捉えることに成功している。ガラス転移温度が低い BBP 系では、緩和時間の短い液晶粘性および (側鎖運動に依存しない) 界面相互作用に帰属される緩和モードに加えて、緩和時間が長く、BBP 側鎖のダイナミクスに対応する緩和モードを明らかにするとともに、後者が前章で考察したグライディングアンカリングに対応すると考察している。以上、第二部では、次世代 LCD 開発に向けた重要な界面設計指針を与えている。

最後に、材料設計の観点から、BBP の分子鎖特性と機能に関する内容について、本論文で得られた成果について要約している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、ボトルブラシポリマー (BBP) の分子鎖特性と機能についての理解を深めるために、主鎖にセルロースを有する新規 BBP の合成とコンフォメーション解析ならびに高次構造形成に取り組むとともに、メタクリレート系主鎖・側鎖を有する BBP に特有の分子鎖運動性の観点から液晶の低アンカリング特性の発現機構の分子論的理解を企図したもので、序論と 6 章から構成されている。得られた主な成果は以下のように要約される。

- (1) セルロースの 6 位水酸基を保護した誘導体を出発原料とし、2,3 位へのウィリアムソンエーテル反応 (grafting-to 法) または開環重合 (grafting-from 法)、次いで脱保護後の 6 位へのクリック反応 (grafting-to 法) により、位置選択的に異種側鎖を導入する手法を確立し、ヤヌス型セルロース系 BBP の合成に成功している。特に、開環重合を用いる手法では、高分子量の側鎖導入を達成している。
- (2) 小角 X 線散乱 (SAXS) 法を駆使して、希薄溶液中 (貧溶媒あるいは選択溶媒) における各種セルロース系 BBP の分子鎖特性の解明に取り組み、(i) 主鎖繰り返し単位あたり 1 本の側鎖を導入した場合、主鎖の半剛直性分子鎖特性が反映され、貧溶媒中でも側鎖凝集が抑制されること、(ii) 主鎖繰り返し単位あたり 2 種類の側鎖を導入した場合 (ヤヌス型)、選択溶媒中、添加塩の偏析により、分子内相分離構造を形成することを明らかにしている。
- (3) ヤヌス型セルロース系 BBP がバルク中で形成するマイクロ相分離構造を SAXS および透過型電子顕微鏡観察により評価し、(i) ラメラ構造を形成すること、(ii) 示差走査熱量測定によりポリ ( $\epsilon$ -カプロラクトン) (PCL) 側鎖の結晶化度を見積もるとともに、ラメラ構造がポリスチレン側鎖ドメイン、PCL の結晶および非晶ドメインよりなることを明らかにし、高次構造形成のためのビルディングブロックとしての有用性を検証している。
- (4) メタクリレート系 BBP の架橋膜が液晶ディスプレイの高機能化にも有用な液晶低アンカリング特性を発現することに着目し、両者の親和性と混合物のレオロジー特性を評価することにより、液晶低アンカリング特性が BBP 側鎖のダイナミクスに支配されることを明らかにするとともに、高速度偏光顕微鏡観察により、低アンカリング特性に寄与する緩和モードを評価し、次世代液晶ディスプレイ開発に向けた重要な界面設計指針を与えている。

以上要するに、本論文は、セルロース系 BBP の分子鎖特性ならびにメタクリレート系 BBP の液晶アンカリング特性を詳細に解明し、材料設計の観点から高機能性 BBP の設計指針を提案するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 3 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 2021年 6月 23日以降