

京都大学	博士 (工学)	氏名	柴 田 基 樹
論文題目	Studies on Formation Mechanism of Higher-Order Structures in Aqueous Solutions of Associating Polymers (会合性高分子水溶液における高次構造の形成機構に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>代表的な会合性高分子は、親水性の高分子が、疎水性の官能基で部分的に修飾されたものである。このような高分子の水溶液中では、疎水性官能基が可逆的に凝集、すなわち会合する。その結果、高分子濃厚相と希薄相への相分離に加え、疎水性部分が親水性部分で覆われたナノサイズの三次元構造体であるミセルや、高分子間が架橋された形の三次元網目構造からなる物理ゲルが生じる。これらの高次構造とその物性は、会合性高分子の鎖長、組成、側鎖の構造などの一次構造だけではなく、温度、pH、添加物などの物理化学的条件にも大きく依存する。この性質は、高分子科学、コロイド科学、レオロジーに代表される基礎科学の面からだけではなく、生物医学、食品工業、環境技術をはじめとする諸分野への応用という観点からも近年注目を集めている。そのため、高次構造の形成と物性を制御する方法を確立し、その分子機構を解明することは、いっそう重要性を増している。</p> <p>本論文は、このような背景のもと、会合性高分子が水中において形成する高次構造とその機構について、合成実験、物性実験および理論を用いて行った一連の研究をまとめたものであり、以下に示す5つの章から構成されている。</p> <p>第1章は序論であり、はじめに、会合性高分子が一次構造と物理化学的条件に応じて、ミセルと物理ゲルに代表される高次構造に自己組織化することについて概説するとともに、これらの物性を利用した諸分野への応用例に言及している。続いて、高次構造の形成と物性を制御する代表的アプローチとして、一次構造の合成化学的調節と、添加物による物理化学的効果の利用をとりあげ、両者に関してこれまでに行われてきた実験的、理論的研究の現状と課題について説明している。これを踏まえ、本研究の目的、意義と位置づけを述べるとともに、各章の概要を示している。</p> <p>第2章から第4章にかけては、一次構造の合成化学的調節というアプローチに基づき、分子設計による高次構造の制御について、合成実験、物性実験、ならびに理論によって得た知見をまとめている。対象とした会合性高分子は、リビングラジカル共重合による精密合成によって得られる、親水性のポリエチレングリコール鎖と、疎水性のアルキル鎖をそれぞれ側鎖としてもつ会合性ランダム共重合体である。</p> <p>第2章では、会合性ランダム共重合体の側鎖長が、水中でのミセル形成と温度応答性挙動に与える影響に関する研究について述べている。当該共重合体は、水中で多分子からなるミセルへ自己組織化し、そのサイズ、会合分子数と溶液の曇点は、共重合組成と疎水性側鎖の長さで明確に決定される。ここで、このミセルは疎水性の側鎖と主鎖骨格からなるコアを、親水性側鎖からなるシェルが覆う構造をとっているため、親水性側鎖の長さも、ミセルの形成と温度応答性に影響を与えると予想された。そこで、親水性、疎水性側鎖の長さがそれぞれ異なる共重合体を精密合成し、水中での自己組織化とミセルの構造に加え、溶液の白濁挙動を調べた。その結果、側鎖長の組み合わせが、単分子会合と多分子会合のいずれでミセルが生じるかを決定することと、溶液の</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	柴 田 基 樹
<p>曇点が、共重合組成と親水性、疎水性側鎖の長さで制御可能であることを見出した。</p> <p>第3章では、会合性ランダム共重合体の側鎖長と共重合組成が、高濃度水溶液の温度応答性ゲル化と相分離に与える影響に関する研究について述べている。高濃度の共重合体水溶液では、温度変化により上述のミセルを構成要素とする物理ゲルが生じる可能性があった。この挙動は、一次構造、ならびにミセルの構造と温度応答性に依存すると予想された。そこで、側鎖長と共重合組成の異なる共重合体を精密合成し、水中での自己組織化を評価するとともに、巨視的温度応答性挙動を観察し、その機構を解析した。その結果、昇温によるゲル化には、多分子が会合したミセルが、ミセルの重なり濃度よりも高濃度で密集し、ミセル間で物理架橋が生じることが必要であることを明らかにした。また、ゲル化が起こる場合、その温度を共重合体の側鎖構造と組成で制御できることを見出した。</p> <p>第4章では、会合性ランダム共重合体の主鎖長、すなわち重合度が、組成分布と水中におけるミセル形成、温度応答性ゲル化に与える影響に関する研究について述べている。重合度の異なる会合性ランダム共重合体を精密合成し、その水中での自己組織化と温度応答性挙動を解析した。また、理論計算により、組成分布の重合度依存性を定量的に調べた。その結果、重合度の高い共重合体ほど、水中でサイズ分布の狭いミセルを形成することがわかった。上述の通り、ミセルのサイズは組成により決定されることから、これは重合度が高いほど組成分布が狭まることを示唆しており、この傾向は理論計算による結果とも一致した。また、ミセルの重なり濃度以上の共重合体水溶液を昇温すると、高重合度の場合には溶液全体がゲル化したのに対し、低重合度の場合には相分離後に濃厚相のみがゲル化した。この結果は、ミセルのサイズ分布が狭いことが、ミセル間架橋による三次元網目構造の形成に寄与することを示唆している。加えて、ゲル化と相分離の過程を、熱測定で詳細に解析し、上述の結果と関連付けた。</p> <p>第5章では、添加物による物理化学的効果の利用というアプローチに基づき、天然由来の会合性高分子であるメチルセルロースの水中における高次構造形成に、複数の疎水性フェニル基をもつ有機塩であるテトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加が与える影響に関する研究について述べている。はじめに、独自に開発した粘度・光透過率同時測定法を用いて、系のゲル化温度、相分離温度の塩濃度依存性を調べた。その結果、低塩濃度ではゲル化後に相分離が起こるのに対し、高塩濃度では巨視的な液-液相分離の後、濃厚相がゲル化することを見出した。また、ゲル化温度およびゲル内における相分離温度は、塩濃度の増加に伴い単調に上昇する一方で、液-液相分離温度は下降から上昇へ移行するという特異な現象を見出した。これらの分子機構を、塩濃度の増加に応じ、塩由来の多点会合性陰イオンによる高分子間の物理架橋や、高分子が陰イオンで覆われた高分子電解質型複合体の形成が生じるというモデルで説明した。また、光学顕微鏡と小角光散乱を用い、高次構造形成の時間発展を観測することで、上記の添加塩による効果を裏付けた。</p>			

氏名	柴田基樹
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、会合性高分子が水中において形成するミセルおよび物理ゲルなどの高次構造と、その分子機構に関し、一次構造の合成化学的手法による設計と、添加物による物理化学的効果の利用という二つのアプローチに基づき、申請者が合成実験、物性実験、理論を用いて行った一連の研究を総括したものである。これにより得られた主な成果は、以下の通りである。

1. 会合性ランダム共重合体の側鎖構造、組成、重合度をはじめとする一次構造を合成化学的手法により精密に調節することで、水中におけるミセルへの自己組織化だけではなく、ミセル間架橋による物理ゲルの形成をはじめとする巨視的温度応答性挙動も階層的に制御できることを見出した。この際に、物性実験および理論により現象を詳細に解析するとともに、その背後にある分子機構に関する知見を得た。
2. 天然由来の会合性高分子である、メチルセルロースの水中におけるゲル化と相分離に、多点会合性の陰イオンをもつ有機塩であるテトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加が与える影響を、物性実験により詳細に解析するとともに、その分子機構に関する知見を得た。添加塩の濃度によって、ゲル化と相分離のいずれが先行するかが決定され、これが高次構造形成の時間発展にも反映されることを見出した。また、その分子機構を、陰イオンと高分子の会合による、架橋構造または複合体の形成に基づき説明した。
3. ゲル化と相分離の競合をはじめとする、複雑な温度応答性挙動がみられる溶液系の解析に有用である汎用的手法として、粘度・光透過率同時測定法を確立した。
4. 合成化学的手法、物理化学的手法、および解析手法を有機的に組み合わせることで、会合性高分子による高次構造形成とその機構を解明するだけではなく、目的とする物性をもつ高次構造の構築へ導くための知見が得られることを見出した。

以上、本論文は、会合性高分子水溶液における高次構造形成、物性発現とその背後にある分子機構に関する基礎科学上の知見、ならびに高次構造形成を用いた材料開発上の設計指針に関して、多くの示唆を与えるものとして、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4年1月22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。