

氏名	なかの 野 実
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1840号
学位授与の日付	平成11年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Synthesis of Novel Amphiphilic Polymers and Investigation of Their Aggregation Behavior in Solution by Small-Angle Scattering (新規両親媒性高分子の合成と小角散乱によるその溶液中での会合挙動に関する研究) (主査)
論文調査委員	教授 山岡仁史 教授 澤本光男 教授 田中文彦

論文内容の要旨

本研究は2, 3, 4章からなる第1部と5, 6, 7章からなる第2部から構成される。

第1部では、ビニルエーテル系の両親媒性ポリマーの合成とその水溶液中におけるミセル形成を小角散乱法により調査し、ミセルの球形から棒状あるいは円盤状への転移挙動を観察した。

第2章では、リビングカチオン重合により疎水基が重水素でラベルされたビニルエーテル系の両親媒性ブロックコポリマー poly(2-hydroxyethyl vinyl ether-block-n-butyl vinyl ether) (poly(HOVE-b-NBVE)) を合成した。両親媒性ポリマーの水溶液について、軽水/重水混合溶媒系で中性子小角散乱のコントラストバリエーション法を行った。溶液中で形成されるミセルの形状はポリマーの組成に強く依存することが判明した。散乱データより、コポリマーの親水鎖に対する疎水鎖の割合の増加による、ミセルの形状の球-棒状転移が観察された。棒状ミセルの形成は、ジブロックコポリマーの系では Eisenberg らによる電子顕微鏡観察等の数例が報告されているに過ぎない。このように、散乱法によりポリマーの化学組成がミセルの形状に及ぼす効果を定性的に見出すことが出来た。

第3章では、球-棒状転移をより定量的に評価するため、親水鎖長が等しく、疎水鎖長の異なる4種の poly(HOVE-b-NBVE) を調製し、中性子小角散乱のコントラストバリエーション法により、ミセルの内部構造を評価した。その結果、疎水鎖の短いポリマーは、水溶液中で球状のミセルを形成することが散乱曲線から示唆され、コア-シェルモデルにより会合数や内部構造を決定することが出来た。疎水鎖長の増加と共に散乱プロファイルに明瞭な q^{-1} (q : 散乱ベクトル) 依存性が見られ、棒状ミセルの形成が強く示唆された。散乱曲線のフィッティングにより、溶液中には球状と棒状のミセルが共存していることが示唆された。

第4章では、オクタデシル基を開始末端に有する両親媒性ポリマー octadecyl vinyl ether-poly(2-hydroxyethyl vinyl ether) を合成した。疎水鎖の鎖長分布がないため、Massスペクトルでは、親水鎖のモノマー単位間隔でシャープなピークが観察され、ポリマーの絶対分子量を算出することができた。示差走査熱量測定から、ポリマーは室温、バルク状態でオクタデシル基が結晶化しているが、親水鎖の重合度の増加と共に結晶化度は減少することが判明した。長親水鎖長ポリマーは水溶液中で球状のミセルを形成し、ミセルの形状の温度依存性は見られないが、短親水鎖長ポリマーは水溶液中に於いても結晶化の影響により室温でディスク状の会合体、融点以上で球状のミセルを形成することが示唆された。

第2部では新規両親媒性ブロックコポリマーとして、poly(1,1-diethylsilabutane)-block-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (poly(SB-b-HEMA)) の合成とその溶液中あるいは気-水界面での会合体の構造をそれぞれX線小角散乱、X線反射率測定により解析した。

第5章では、1,1-diethylsilacyclobutane とスチレン誘導体あるいはメタクリル酸エステルとのブロック共重合を行っ

た。poly(1,1-diethylsilabutane)-block-poly(2-(tert-butyldimethylsiloxy)ethyl methacrylate) はLiCl存在下、ポリシラブタンのリビング成長末端を1,1-diphenylethyleneでcapした後、2-(tert-butyldimethylsiloxy)ethyl methacrylateを添加することで得られ、シリル基の脱保護により分子量分布の狭い両親媒性ブロックコポリマーpoly(SB-b-HEMA)を合成することが出来た。

第6章では、poly(SB-b-HEMA)のメタノール溶液のX線小角散乱測定を行い、溶液中でポリマーはSB部をコア、HEMA部をシェルとするミセルを形成し、その会合数はポリマーの組成に強く依存する事を見出した。また、メタノール/トルエン混合溶媒を用いると、トルエンの体積分率の増加に伴い、ミセル—ユニマー—逆ミセルの変化が明瞭に観察された。

第7章では、水面上に展開したpoly(SB-b-HEMA)単分子膜の構造をX線反射率法によりin situで測定した。反射率曲線に明瞭なフリンジが観察されることから、水面上に均一で安定な膜が形成されていることが判明した。実測データは、SB層とHEMA層の二層モデルにより定量的に説明され、また、表面の圧縮により、表面圧の増加とともに膜厚が増加することが判明した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、親水性・疎水性相互作用など、分子間相互作用の定量的評価を行い、高分子会合体の種々の特性を把握することを目的として、構造が制御された両親媒性高分子をモデルとして用い、散乱的手法を駆使して会合体の構造を定量的に評価したものであり、得られた成果は以下のようにまとめられる。

1. 種々の新規な両親媒性高分子を、リビング重合法によりその重合度を精密に制御して調製することに成功した。
2. 得られた両親媒性高分子についてそれらが溶液中で形成する会合体の大きさ、形状、内部構造を、中性子小角散乱とX線小角散乱との組み合わせによって、明確に決定することが出来た。
3. 小角散乱により、希少な例である異方性ミセルの形成、および高分子ミセルの球—棒状、球—円盤状、あるいはミセル—ユニマー—逆ミセルという数々の興味深い転移現象を観測することに成功した。
4. ミセルの形状、大きさや、ミセル形成能に対する鎖長、温度、溶媒組成等の物理化学的諸因子の影響を系統的に評価した。
5. 気—水界面のX線反射率という新しい測定技術により、水面上に形成された両親媒性高分子単分子膜の微細構造を明らかにした。

以上、要するに、本論文は、両親媒性高分子の精密合成から、その会合挙動の小角散乱法による観測まで、溶液中における高分子会合体についての一連の研究手法を確立しただけでなく、分子間相互作用を理解する上での重要かつ基礎的な知見を与えたものであり、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、平成11年2月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。