

氏 名	よし かわ ち あき 吉 川 千 晶
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2677 号
学位授与の日付	平 成 18 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	Fundamental and Applied Studies on Living Radical Polymerization (リビングラジカル重合の基礎と応用に関する研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 福 田 猛 教 授 澤 本 光 男 教 授 金 谷 利 治
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

リビングラジカル重合 (LRP) は、ラジカル重合の簡便性・汎用性とリビング重合の精密構造制御性を併せ持つ新しい重合法として、基礎と応用の両面にわたり、国内外で活発な研究の対象となっている。本論文は、LRP の反応速度論的理解を深めるとともに、これを表面グラフト重合に利用して得られる新しい分子組織「濃厚ポリマーブラシ」の新規な応用展開を試みたもので、序論と2編6章から構成されている。

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章では、モノマーを含まないモデル重合系を設定し、停止反応と連鎖移動反応の選択的観測を行い、LRP においても停止反応やその他の失活反応が従来のラジカル重合と同様に存在すること、および、停止反応の速度定数が通常のラジカル重合系におけるそれとほぼ一致することを明らかにしている。また、特別な反応設計を施すことにより、この停止反応であるラジカル再結合反応を迅速かつ効率的に (例えば、10分以内に90%以上の反応率で) 完結させることに成功し、合成反応としても実用に供し得ることを示している。

第3章では、代表的な解離結合系であるニトロキシル系において、停止反応の存在下で理論が予測する特異な重合速度則および分子量分布指数則を実験により検証している。特に綿密な実験条件の設定の結果、この理論の予測を絶対的な定量性をもって証明することに成功している。また、同系へのラジカル開始剤 (例えば、過酸化ベンゾイル) の添加が重合速度を増大させるのみならず、重合初期において分子量分布をより狭くするという理論的予測を実証している。

第4章では、銅錯体を用いた原子移動 (ATRP) 系に関して、上記の理論の実証を試みている。ATRP 系では開始反応のない系の理論検証は、従来、全く行われていなかった。この研究の技術的な問題は、試料の調製および脱気中に1価の銅錯体の一部が酸化され、時間0において既に2価の銅錯体 (持続ラジカル) が未知量存在し、これを定量することが困難なことにあった。本章では、銅錯体とその他の試薬の混合溶液を分けて脱気し、重合直前に混合することにより、この問題を克服する手法を確立し、理論の予測を絶対的な定量性をもって証明することに成功している。

第5章では、poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) ブラシへのタンパクの吸着挙動を水晶振動子 (QCM) 法および顕微鏡観察により詳しく調べている。PEHMA ブラシの密度 (グラフト密度 $0.007 \sim 0.7$ chains/nm²) や鎖長 (グラフト膜厚にして $2 \sim 10$ nm), タンパクの大きさを変えた系統的な実験により、タンパクの吸着挙動がグラフト密度とタンパクの大きさの相対的な関係に依存することを見いだしている。すなわち、PHEMA ブラシ層はその隣接グラフト点間距離に比べて小さいサイズのタンパクを (同種キャスト膜と同様に) 著しく吸着するのに対し、これに比べて十分大きいサイズのタンパクをグラフト層から完全に排除し、その吸着を阻害すること (非特異的相互作用の抑制) を明らかにしている。

第6章では、上記 QCM 測定においては困難であった、ブラシ最表面とタンパクとの相互作用について、クロマトグラフィー手法により検討している。この目的のために、シリカモノリスカラムを母材として、表面開始 ATRP により、その細孔内表面に構造の明確な PHEMA 濃厚ブラシを付与することに成功している。次いで、このカラムに対する標準プルラ

ンの溶出挙動を測定し、低分子量領域にブラシ層によるサイズ分離が支配的な領域が現れること（濃厚ブラシによるサイズ排除）を確認するとともに、大きさの異なるタンパクの溶出実験を行った結果、ブラシ層に進入しうる、比較的小さなタンパクは層内で強い吸着的相互作用を受けるのに対して、ブラシ層からサイズ排除されたタンパクは濃厚ブラシの最外表面とほとんど相互作用しないことを明らかにしている。

第7章では、これまで成功例のなかった高分子基材表面への表面開始 LRP の適用を試みている。本章では、開始基の導入法や、溶媒や重合温度の設定など実験条件の最適化を行うことにより、poly (tetrafluoroethylene - co - hexafluoropropylene) (FEP) フィルム表面に、構造の明確な PHEMA を約 0.3chains/nm² という、高い表面密度でグラフト重合することに初めて成功している。また、この濃厚 PHEMA ブラシを付与した FEP フィルム表面では、期待通り、タンパクや細胞の接着が抑制されることを確認している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、簡便性・汎用性に優れ、かつ、分子量分布が狭く構造の明確な高分子の合成が可能なりビングラジカル重合法 (LRP) の反応速度論的理解を深めるとともに、これを表面グラフト重合に利用して得られる新しい分子組織「濃厚ポリマーブラシ」の新規な応用展開を試みたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1. モノマーを含まないモデル重合系の設定により、停止反応と連鎖移動反応の選択的観測に成功し、これらの反応が LRP 系においても従来のラジカル重合系と同等に起こることを明らかにした。また、停止反応の存在下で理論が予測する特異な重合速度則および分子量分布指数則の成立を、ニトロキシル系及び臭化銅錯体系 LRP について、精密な実験により証明した。これは、いわゆる「持続ラジカル効果」をはじめて厳密な意味で実証したものである。
2. 新規バイオインターフェースの創製を目的として、表面開始 LRP により合成した濃厚ポリマーブラシと生体関連物質の相互作用を検討した結果、親水性高分子である poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) の濃厚ブラシが、同種キャスト膜や準希薄ブラシに比べ、タンパクの非特異的吸着を大幅に抑制することを見出し、これが濃厚ブラシのサイズ排除効果に起因することを実証した。更に、濃厚ブラシ層からサイズ排除されたタンパクは、ブラシ層最外表面ともほとんど相互作用しないことをクロマトグラフィー手法により明らかにした。また、これまで困難であった、濃厚ブラシを高分子フィルム表面に付与する技術確立するとともに、フィルム表面の濃厚 PHEMA ブラシが、無機基板上の濃厚ブラシと同様に、タンパクや細胞の接着を抑制することを明らかにした。

以上、要するに本論文は、リビングラジカル重合法の基礎と応用の両面にわたる研究で顕著な成果を収めたもので、学術上、実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18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た結果、合格と認めた。