HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis and Bulk Property of Architecturally Complex Block Copolymers of Aliphatic Polyesters [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	磯野, 拓也
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第11477号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/55438
Rights(URL)	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Takuya_Isono_abstract.pdf (論文内容の要旨)

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　　博士（工学）　　氏名　磯野　拓也

学位論文題目

Synthesis and Bulk Property of Architecturally Complex Block Copolymers of Aliphatic Polyesters

（脂肪族ポリエステルを基盤とした特殊構造ブロック共重合体の合成とバルク特性に関する研究）

ポリラクチド (PLA) やポリカプロラクトン (PCL) は代表的な脂肪族ポリエステル類であり、その生体適合性や生分解性を基盤としたソフトマテリアルの設計、合成、物性が注目されている。近年、PLA や PCL からなるブロック共重合体 (BCP) の自己組織化を利用したミセルやベシクルの形成ならびにその応用に関する研究が盛んに行われている。一方、バルクや薄膜中におけるこれらの BCP の自己組織化に関する基礎研究は極めて限られている。BCP の自己組織化はバルク物性を制御するための重要な因子であることから、BCP の一次構造と自己組織化挙動の相関関係を理解することは極めて重要である。そこで本論文は、リビング開環重合とクリック反応の組み合わせにより、新規な一次構造を有する PLA および PCL からなる BCP の合成とそれらの構造と自己組織化挙動の相関関係を明らかにすることを目的とした。具体的には、新規星型ステレオブロック PLA (*sb*-PLA) の合成とそのステレオコンプレックス (SC) 形成の評価、およびマルトヘプタオース (MH) と PCL からなる直鎖状および星型 BCP の合成とそのミクロ相分離挙動の評価を行った。

本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、ポリ(L-ラクチド) (PLLA)とポリ(D-ラクチド) (PDLA) をアームとした星型 *sb*-PLA を合成し、星型構造が SC 形成に与える影響を検討した。アジド基またはエチニル基を有するアルコール、ジオール、およびトリオールを開始剤とした D-ラクチドおよび L-ラクチドのリビング開環重合により、アジド基またはエチニル基を有する直鎖状、2 分岐状、および 3 分岐状の PDLA と PLLA を合成した。約 5,000 g mol^{-1} の数平均分子量を有するアジド化 PDLA とエチニル化 PLLA を用い、両者のクリック反応により D/L の分子量比が 1:1 の直鎖状および 3、4、5、6 本鎖からなる星型 *sb*-PLA を合成した。塩化メチレン溶液からキャストした *sb*-PLA の広角 X 線散乱測定から、分岐構造によらず何れの *sb*-PLA でもホモ結晶化を伴わずに SC を形成することが確認された。また、示差熱分析から SC の融点と結晶化度は分岐数が増加するに従って減少することも明らかにした。さらに、星型構造の対称性が SC の融点と結晶化度に影響を与えることが判明した。

第 3 章では、MH と PCL からなる直鎖状 BCP (MH-*b*-PCL) の合成とミクロ相分離挙動の検討を行った。触媒にリン酸ジフェニル、開始剤に 6-アジドヘキサノールを用いた ε-カプロラクトンの開環重合により末端にアジド基を有する PCL を合成した。続く *N*-マルトヘプタオ

シル-3-アセトアミド-1-プロピン (MH-C≡CH) とのクリック反応により MH-*b*-PCL を高収率で得た。MH の体積分率 (ϕ_{MH}) が相分離挙動に与える影響を検討するため、ϕ_{MH} が 0.18 と 0.09 の MH-*b*-PCL を合成した。MH-*b*-PCL のミクロ相分離挙動を詳細に検討するため、バルク試料の時間分解小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によって熱処理による相構造の変化を追跡した。種々の ϕ_{MH} を有する MH-*b*-PCL は 11.2～14.0 nm と非常に小さいドメイン間隔を有する相分離構造を形成し、20 nm 以下のドメイン間隔を有するミクロ構造の構築に有用であると考えられる。ϕ_{MH} が 0.09 の場合、135～250 °C の広い温度範囲において球状ドメイン (BCC) を形成することを確認した。一方、ϕ_{MH} が 0.18 の場合では 165～200 °C の温度範囲においてシリンダードメイン (Hex) が形成されたが、さらに高温に加熱することで Hex から BCC へ相転移することが明らかとなった。この相転移は薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察によっても確認できた。熱重量分析から 200 °C 以上の加熱により MH がカラメル化によって重量減少することが示唆され、Hex から BCC への相転移は実質的な ϕ_{MH} の減少によって誘起されたことが明らかとなった。

第 4 章では、MH と分岐した PCL からなる AB_2 および AB_3 の星型 BCP (MH-*b*-$(PCL)_2$ および MH-*b*-$(PCL)_3$) を合成し、PCL の分岐構造がミクロ相分離に与える影響を評価した。アジド基を有するジオールおよびトリオールを開始剤とした開環重合により鎖中央にアジド基を有する 2 分岐および 3 分岐 PCL を合成し、続く MH-C≡CH とのクリック反応により目的の星形 BCP を合成した。時間分解 SAXS 測定の結果、ϕ_{MH} が 0.18 である MH-*b*-$(PCL)_2$ と MH-*b*-$(PCL)_3$ は約 210 °C 以上の加熱により、それぞれ 9.8 nm と 8.8 nm のドメイン間隔を有する BCC を形成したことが判明した。同じ ϕ_{MH} を有する MH-*b*-PCL と比較すると、PCL の分岐数の増加に従ってドメイン間隔が減少しており、このような現象は AFM 観察からも確認できた。分岐構造の導入は PCL の流体力学体積の減少をもたらし、その結果、相分離構造のドメイン間隔が減少したと考えられる。

第 5 章では、直鎖状 PCL に二つの MH ブロックを導入した ABA トリブロックポリマー (MH-*b*-PCL-*b*-MH) と A_2B 星型 BCP ($(MH)_2$-*b*-PCL) を合成し、MH の置換位置がミクロ相分離に与える影響を検討した。*α,ω*-および*α,α*-ジアジド化 PCL と MH-C≡CH とのクリック反応により MH-*b*-PCL-*b*-MH と $(MH)_2$-*b*-PCL を合成した。MH-*b*-PCL-*b*-MH の時間分解 SAXS プロファイルは同じ ϕ_{MH} を有する MH-*b*-PCL とほぼ一致しており、Hex 構造とドメイン間隔に大きな差は見られなかった。一方、$(MH)_2$-*b*-PCL は MH-*b*-PCL で観測されなかったラメラ相を形成していることが判明した。ϕ_{MH} が 0.16～0.18 である MH-*b*-PCL、$(MH)_2$-*b*-PCL、MH-*b*-$(PCL)_2$、および MH-*b*-$(PCL)_3$ の相構造とドメイン間隔を比較すると、n_B/n_A 値 (n_A = MH のアーム数、n_B = PCL のアーム数) が増加すると曲率の大きな相へとシフトするとともにドメイン間隔が減少した。したがって、MH と PCL からなる BCP の星型構造を設計することで ϕ_{MH} に依存せずにミクロ相分離構造を制御できることが明らかになった。

第 6 章は本論文の総括であり、脂肪族ポリエステルからなる新規 BCP の精密合成ならびに各 BCP の分岐構造の違いによる自己組織化挙動への影響についてまとめた。