



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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11477号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55438
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Takuya_Isono_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 磯野 拓也

審査担当教員	主査	教授	佐藤	敏文
	副査	教授	覚知	豊次
	副査	教授	佐田	和己
	副査	教授	田口	精一

学 位 論 文 題 名

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、近年、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開発が注目されている。実際に、PLA や PCL からなるブロック共重合体 (BCP) の水中における自己組織化とその応用に関する研究が盛んに行われている。一方、バルク中におけるこれらの BCP の自己組織化に関する研究は限られている。自己組織化は BCP のバルク物性と密接に関係しており、BCP の一次構造と自己組織化の相関関係を理解することは極めて重要である。このような背景から、著者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脂肪族ポリエステル系 BCP を精密合成し、それらの自己組織化挙動の解析に関する研究を行った。具体的には、新規な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 PCL とマルトヘプタオース (MH) からなる特殊構造 BCP の合成とそのマイクロ相分離挙動の評価を行った。

本論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

著者はポリ(L-ラクチド) (PLLA) とポリ(D-ラクチド) (PDLA) をアームとして有する星型 *sb*-PLA を合成し、星型構造に由来する SC の特性を評価した。リビング開環重合によって直鎖状、2 分岐状、および 3 分岐状のアジド化 PDLA とエチニル化 PLLA を合成し、両者のクリック反応により D/L の分子量比が 1:1 の 3、4、5、6 本鎖からなる星型 *sb*-PLA を得た。SC の融点と結晶化度は *sb*-PLA の分岐数が増加するに従って減少し、さらに星型構造の対称性も SC の特性に影響を与えることを見出した。本研究の重要な成果は、これまでに全く報告例のない新しいタイプの *sb*-PLA の合成を達成し、その物性評価結果から *sb*-PLA の新たな分子設計指針を見出しことである。

続いて、著者は MH と PCL からなる直鎖状 BCP (MH-*b*-PCL) の合成とそのマイクロ相分離挙動の解析を行った。リビング開環重合によって合成された末端アジド化 PCL とエチニル化マルトヘプタオース (MH-C≡CH) をクリック反応させることで MH-*b*-PCL を合成した。小角 X 線散乱 (SAXS) 測定の結果、MH-*b*-PCL は熱処理によって 11.2~14.0 nm の非常に小さいドメイン間隔のマイクロ相分離構造を形成することを見出した。さらに、熱処理に伴う MH のカ

ラメル化によってマイクロ相分離構造がシリンダー状から球状ドメイン (BCC) へと相転移することを明らかにした。MH-*b*-PCL が一般的な BCP では達成困難な 20 nm 以下のマイクロ相分離構造の構築に有用であることを明らかにしたことは本研究の重要な成果である。

また、著者は MH と分岐した PCL からなる AB₂ および AB₃ 型の星型 BCP (MH-*b*-(PCL)₂ および MH-*b*-(PCL)₃) を合成し、PCL の分岐構造がマイクロ相分離構造に与える影響を検討した。鎖中央にアジド基を有する 2 分岐または 3 分岐状 PCL と MH-C≡CH をクリック反応させることで各星型 BCP を合成した。SAXS 測定の結果から、MH-*b*-(PCL)₂ および MH-*b*-(PCL)₃ は熱処理によってそれぞれ 9.8 nm および 8.8 nm のドメイン間隔の BCC を形成することを明らかにした。本研究の重要な成果は、MH と PCL からなる BCP に分岐構造を組み込むことで、10 nm 以下のマイクロ相分離構造を構築したことである。

さらに、著者は 2 つの MH ブロックを有する ABA トリブロック (MH-*b*-PCL-*b*-MH) および A₂B 星型 BCP ((MH)₂-*b*-PCL) を合成し、マイクロ相分離構造を解析した。各 BCP は末端ジアジド化 PCL と MH-C≡CH とのクリック反応により合成された。MH-*b*-PCL-*b*-MH のマイクロ相分離構造は同等の体積分率を有する MH-*b*-PCL のそれとほぼ同じであるが、(MH)₂-*b*-PCL は MH-*b*-PCL では観測されなかったラメラ構造を形成することを見出した。このように、MH/PCL 系 BCP の星型構造を調節することで、20 nm 以下のマイクロ相分離構造を自在に制御可能であることを明らかにしたことは本研究の重要な成果である。

これを要するに、著者はリビング開環重合とクリック反応の巧みな組合せによって新規な一次構造を有する脂肪族ポリエステル系 BCP を精密合成し、星型構造が自己組織化挙動に与える影響を明らかにした。これらの成果は脂肪族ポリエステル類の材料設計における新たな方法論であり、生体適合性や生分解性を有する高付加価値材料の開発に貢献するところ大なるものがある。よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。