HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis and Solution Property of Water-Soluble Polyisocyanate as Rod-Like Materials [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	酒井, 直哉
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11588号
Issue Date	2014-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57516
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Naoya_Sakai_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　酒井　直哉

審査担当者　主　査　教　授　佐藤 敏文
副　査　特任教授　覚知 豊次
副　査　教　授　田口 精一
副　査　教　授　佐田 和己
副　査　教　授　Jae-Suk Lee (光州科学技術院)
副　査　准 教 授　佐藤 信一郎

学 位 論 文 題 目

Synthesis and Solution Property of Water-Soluble Polyisocyanate as Rod-Like Materials

（水溶性ロッド型ポリイソシアナートの合成と溶液物性に関する研究）

外部からの化学的、物理的な刺激に応答し、その様々な性質が変化するポリマーは刺激応答性ポリマーとして、合成や機能など広く研究されている。なかでも、外部の熱刺激に応答する熱応答性ポリマーは、室温や体温付近でゾル-ゲル相転移を示すポリマーなどが知られており、生体材料などへの応用が期待されている。一般的に、熱応答性ポリマーの多くは柔らかな主鎖を持つコイル型ポリマーであり、その熱相転移はコイル-グロビュールの構造変化に基づいている。一方、主鎖構造が剛直な水溶性ロッド型ポリマーの合成例は少なく、さらに熱応答性ロッド型ポリマーの熱相転移に関する研究はほとんど知られていない。従来のコイル型ポリマーと比較し、ロッド型ポリマーがどのような熱応答性を発現するかは新規な熱応答性ポリマー材料の設計のために重要である。そこで、本論文は剛直な主鎖構造を有するロッド型ポリイソシアナート (PIC) に注目し、熱応答性を有するオリゴエチレングリコール誘導体を PIC の側鎖に導入した新規な PIC を設計・合成し、PIC 主鎖に加えて側鎖や末端の構造が熱相転移挙動に与える影響を明らかにした。さらに、主鎖の剛直性が自己凝集挙動に与える影響を明らかにするため、ロッド-ロッド型の両親媒性ブロック PIC を設計・合成し、その水溶液中での自己組織化挙動を解析した。

本論文の概要および成果について、以下に要約される。

著者はポリマーの側鎖構造が水溶液物性に与える影響を明らかにするために、側鎖にジ-、トリ-、テトラエチレングリコール基を有するモノマーを合成し、Ti 触媒を用いた配位重合により $PMeEO_2IC$、$PMeEO_3IC$ と $PEtEO_3IC$、及び $PMeEO_4IC$ を合成した。得られた PIC は水への溶解性が異なり、$PMeEO_2IC$ のみ水に不溶であった。PIC の水溶液を加熱・冷却すると、$PMeEO_3IC$、$PEtEO_3IC$、及び $PMeEO_4IC$ は下限臨界溶液温度で可逆的な熱応答性を示すことを見出した。相転移の前後で動的光散乱 (DLS) を測定すると、曇点以上の温度で $PMeEO_3IC$ は凝集し会合体を形成することが判った。さらに、ポリマー側鎖の親水性が曇点に強く影響することを明らかにした。熱応答性

を有する水溶性ロッド型 PIC の合成法を確立し、側鎖構造に由来する熱応答性の制御を達成したことは本研究の重要な成果である。

続いて、著者は $PMeEO_3IC$ の開始末端に *n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基を導入した水溶性ロッド型 PIC を合成し、ポリマーの末端構造が $PMeEO_3IC$ の水溶液中での熱応答性に与える影響について検討した。これらポリマーの曇点は開始末端基に依存して大きく変化することを明らかにし、分子量約 4.0〜10.0 kg mol^{-1} の範囲において、曇点の分子量依存性がほとんどみられないことも見出された。また、高感度熱分析測定から、相転移時のエンタルピー変化量は曇点と相関を有することを確認した。また、相転移前後で自己凝集挙動が異なることを DLS 測定からも明らかにした。以上のように、水溶性ロッド型 PIC の熱応答性は末端基の疎水性によって制御できることを本研究で明らかにした。

また、著者は疎水性のポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート) (PHIC)と親水性の $PMeEO_4IC$ からなる両親媒性ブロック PIC (PHIC-*b*-$PMeEO_4IC$) を合成し、剛直な主鎖を有する両親媒性ポリマー中の各セグメント割合が水溶液中での自己凝集挙動に与える影響を解明した。同程度の分子量を有し、各セグメントの重合度が異なる $PHIC_{13}$-*b*-$PMeEO_4IC_{41}$、$PHIC_{22}$-*b*-$PMeEO_4IC_{36}$、および $PHIC_{31}$-*b*-$PMeEO_4IC_{31}$ を合成した。これらのポリマーは水溶液中で凝集体を形成することを、臨界凝集濃度の測定より確認した。また、光散乱測定の結果から、$PHIC_{13}$-*b*-$PMeEO_4IC_{41}$ はシリンダーミセル、$PHIC_{22}$-*b*-$PMeEO_4IC_{36}$ および $PHIC_{31}$-*b*-$PMeEO_4IC_{31}$ はベシクルを水溶液中で形成していることを明らかにした。この様に、水溶性ロッド型 PIC の両親媒性ブロックポリマーへの拡張と、各セグメントの割合を調整することにより自己凝集形態を制御したことは本研究の独創的な着眼点である。

これを要するに、著者は剛直な主鎖を有する水溶性ロッド型 PIC からなる新規な熱応答性ポリマーや両親媒性ブロックポリマーの合成法を確立し、ポリマーの主鎖構造、側鎖構造、及び末端構造がポリマーの熱応答性および自己凝集挙動に与える影響を明らかにした。これらの成果は熱応答性ポリマーを基盤とした機能性材料開発の発展に大いに貢献することが期待される。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られる。