



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study of Polymer Topology Effects on Cyclic Poly(ethylene glycol) and Pluronic Surfactants in Solution and at Interfaces [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	渡邊, 智久
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16388号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95461
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	WATANABE_Tomohisa_abstract.pdf, 論文内容の要旨



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 渡邊 智久

学 位 論 文 題 名

Study of Polymer Topology Effects on Cyclic Poly(ethylene glycol) and Pluronic Surfactants
in Solution and at Interfaces

(環状ポリエチレングリコールおよびプルロニック界面活性剤の溶液ならびに界面におけるトポロジー
効果の研究)

高分子化合物は、その構成単位であるモノマー分子の化学構造だけでなく、分岐や末端の有無等による結合の様式、すなわちトポロジーに応じて実に多種多様な性質を示す。特に、直鎖状高分子の両末端を結合させることで作り出される環状高分子は、末端構造の欠如に由来する数々の独特な物理的性質を有することが知られており、環状高分子を対象とした合成研究ならびにトポロジーと物性の相関の調査が盛んに行われてきた。一方で、材料用途を目的とした高分子化合物の応用研究はバルクに限らず、二種以上の物質が共存する系において出現する「界面」を対象としたものも多い。その理由として、熱力学的な安定性や速度論的な因子を通じ、界面の特徴は材料の機能や性質と密接に関わっているが、高分子材料は適切な分子設計を行うことで、目的とした性質を界面に付与することが可能であるためである。近年では、高分子のトポロジーの制御に立脚した機能性材料の研究が盛んになりつつあるが、その中でも界面における応用を目的としたものも存在する。そこで本研究は、界面という特殊環境下において、環状高分子の新たな機能発現とその応用を目的とした物性探索を行なった。具体的には、環状構造を持つ両親媒性を示す高分子を対象に、気液界面、自己集合現象におけるトポロジーの効果に対応する直鎖状高分子との比較を通じて調査した。また、ナノスケールの構造解析を実現する小角散乱手法を用い、環状高分子とナノ粒子からなる物理吸着複合体を詳細に調査することで、環状高分子のナノ粒子の新奇表面修飾材料としての応用可能性を押し広げた。

本学位論文は全五章から構成されている。

第一章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第二章では、ポリエチレングリコール (PEG)、ならびに PEG とポリプロピレングリコール (PPG) のトリブロック共重合体であるプルロニック界面活性剤 (Pluronic) を対象に、直鎖状高分子の両末端水酸基を大希釈条件下における Williamson エーテル合成反応またはアセタール合成反応によって結合した、環状高分子を合成した。さらに、これらの気液界面における吸着現象の解明を、分子量や組成との関連の中で包括的に調査した。その結果、いずれにおいても環化体は対応する直鎖状高分子に対して界面活性の増加を示すことを明らかにした他、PEG ホモポリマーや PEG ブロック組成の大きい Pluronic、そして末端に PPG ブロックを有する Pluronic において顕著にこの効果が現れることを示した。さらに、表面張力の濃度依存性から気液界面における単一分子の占める占有面積を計算することで、環化に伴う界面活性の向上は、環形成による高分子鎖の拡がり抑制効果と、これに起因した気液界面での界面活性剤分子の高密度化に由来することを明らかにした。

第三章では、環状 Pluronic がバルク水溶液中において、形成する自己組織化構造に対するトポロジーの効果を調査した。具体的には、Pluronic の示す温度応答性に着目し、臨界ミセル温度 (CMT) および相分離を起こす曇点 (CP) に対する環状トポロジーの効果を、組成やブロック配列との関連の中で体系的に調査した。その結果、環状トポロジーは CMT の低下と、環化前の直鎖状分子のブロッ

ク配列に応じた CP の増減を示すことが明らかになった。さらに、CMT の濃度依存性から熱力学的解析を行なった結果、環形成に伴うミセル化のエンタルピー障壁の低下が CMT の低下を引き起こしていることが示唆された。CP へのトポロジーの影響は、ミセルと溶媒の界面におけるループ構造の有無が関連していることが明らかになり、一般的にミセル表面においてループ構造を持つ場合、ミセルの熱安定性が低下することが示唆された。一方で、環状 PEG ホモポリマーに対しては CP の上昇が見られ、高分子鎖の分子内排除体積効果が環状高分子において強く発揮されることで、逆に、より高温条件下においても溶媒和状態が維持されることが示唆された。

第四章では、当グループが過去に報告した環状 PEG がナノ粒子表面に対して示す特異的な吸着現象に着目し、環状 PEG と金ナノ粒子が形成する複合体の構造解析を、小角散乱手法を用いて行なった。まず、小角 X 線散乱を通じて環状 PEG 分子のベンゼンおよび水溶液中での分子鎖形態を明らかにした。中でも、回転半径の分子量依存性や溶媒依存性を調査することで、環状トポロジーによって生じる強い分子内排除体積効果を確認した。次に、小角中性子散乱を用いて環状 PEG-金ナノ粒子複合体の水溶液中における構造を観察した。このとき、末端を通じて化学的に表面修飾した直鎖状チオール化 PEG-金ナノ粒子複合体との比較と、定量的なモデル解析を行うことで、環状 PEG 複合体ではより少ない吸着分子数で効率的な表面修飾が実現されていることを明らかにした。

第五章では、本論文において明らかにした様々な界面での環状高分子の性質を総括するとともに、今後の展望について述べた。