



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_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 渡邊 智久

審査担当者	主査	教授	松本 謙一郎
	副査	准教授	山本 拓矢
	副査	教授	佐藤 敏文
	副査	教授	佐田 和己
	副査	准教授	佐藤 信一郎
	副査	教授	渡慶次 学

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から、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。その中でも、二種以上の物質が共存する系において出現する「界面」ではトポロジーの効果が顕著に現れ、物性改変に大きく寄与することが報告されている。さらに近年では、界面における高分子トポロジーの制御に立脚した新奇機能性材料の開発が注目を浴びており、当該分野は新たな局面を迎えつつある。界面における環状高分子の特異的物性の重要性とその応用可能性を踏まえ、本論文では水溶液中、そして水環境と物質の界面における環状高分子の新たな機能の探索と包括的な理解の構築を目指した。

本学位論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者はまず、両親媒性を示す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、環状化した高分子の気液界面への吸着特性に対する高分子トポロジー効果を調査した。まず、両末端水酸基を有する直鎖状原料を元に、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。次に、表面張力測定を行い、気液界面に対する活性を、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、環化体は対応する直鎖状高分子に対して高い界面活性を有するだけでなく、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、気液界面における単一分子の占める占有面積の導出を通じて、環化に伴う界面活性の向上が、そのトポロジーに由来する高分子鎖の拡がり抑制効果と、気液界面における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。本結果は、環状トポロジーに由来する全く新たな物理的性質であると言える。

続いて、環状 Pluronic が熱に応答して形成する凝集現象に対するトポロジーの効果を調査した。具体的には、Pluronic が熱に応答してミセルを形成する臨界ミセル温度 (CMT)、および巨視的な相分離を起こす曇点 (CP) に着目し、環状トポロジーの影響を高分子鎖の親水/疎水ブロック組成やブロックの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した。さらに、熱力学的解析を行い、環形成に伴う疎水部分の水和に関連するエンタルピー障壁の低下が CMT の低下を引き起こし

ていることを考察した他、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の関連から考察し、トポロジーの効果とブロック配列の包括的な理解を構築した。

最後に、筆者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の解明を、小角散乱手法による環状 PEG と金ナノ粒子からなる複合体の構造解析から行った。まず、小角 X 線散乱を通じて環状 PEG 分子の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示し、報告例がこれまで限定的であった環状親水性高分子における基礎溶液物性の知見を押し広げた。さらに、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の直接観察に成功した。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 複合体では少ない吸着分子数で効率的な表面修飾が実現されており、一分子あたりでは、表面に対して扁平に吸着している独自の吸着形態を初めて明らかにした。

これを要するに、筆者は水溶液中、ならびに水環境との間に形成される界面において、新たな高分子トポロジーの効果を明らかにした。さらに、様々な構造パラメーターと物理的特性との相関を評価することにより、包括的な理解の構築を達成した。これらの成果は、環状高分子の新奇物性の発見という学術的意義だけでなく、これらに立脚した新奇機能性材料の開発に大きく貢献することが強く期待される。よって筆者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。