

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	堀 内 輔
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
Phase Behavior of Aqueous Solution of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Alternating Multiblock Copolymer (ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド交互マルチブロックコポリマー 水溶液の相挙動)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	相田 美砂子 (教育室)	
審査委員	教 授	山崎 勝義	
審査委員	教 授	齋藤 健一 (自然科学研究支援開発センター)	
審査委員	教 授	勝本 之晶 (福岡大学)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、親水性と疎水性ブロックを交互に複数回結合させ一本鎖とした両親媒性マルチブロック(AMB)共重合体の合成と、その水溶液の基礎物性について明らかにしたものである。異なる性質のホモポリマーをつなぎ合わせるブロック共重合は、相反する機能を1つの高分子に付与する方法として、例えば、吸着と脱離の双方が容易な粘着剤や、薬剤の取り込みと徐放を両立させる薬物キャリアの開発に利用されている。本論文では、これまで、合成例や報告例が少なかった、AとBの2つのブロックを複数回交互に配置する(AB)_n型マルチブロック共重合体に着目した。</p> <p>はじめに、両末端にスクシンイミド基を有する poly(ethylene oxide) (PEO)とアミノ基を有する poly(propylene oxide) (PPO)を脱水縮合して AMB 共重合体を合成する方法と、そのキャラクタリゼーション法を確立した。この方法により、AB 繰り返し数が 8 程度の PEO-PPO AMB 共重合体を得た。PEO-PPO AMB 共重合体の分子量および分子量分布はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC)、AB ブロック間のアミド結合形成は赤外分光、AB の組成比は ¹H-NMR を用いて決定した。PEO の重合度は 220 もしくは 68 のもの (EO₂₂₀ および EO₆₈) を、PPO の重合度は 33 のもの (PO₃₃) を用い、2 種類の PEO-PPO AMB 共重合体 ((EO₂₂₀PO₃₃)_n と (EO₆₈PO₃₃)_m) を得た。</p> <p>PO₃₃ は水に不溶であり、水溶液中の PEO-PPO AMB 共重合体の疎水ブロックとしてはたらくと期待される。実際、(EO₂₂₀PO₃₃)_n と (EO₆₈PO₃₃)_m 水溶液の透過率測定を行ったところ、両水溶液とも曇点を示し、下限臨界共溶温度(LCST)型の相分離を起こすことがわかった。(EO₂₂₀PO₃₃)_n 水溶液の臨界温度は 58 °C、(EO₆₈PO₃₃)_m 水溶液については 43 °C であり、PEO ブロック鎖長が短いと臨界温度が低くなることが明らかとなった。このことは、PEO-PPO AMB 共重合体の曇点が、PEO と PPO の鎖長比によって決定されている可能性を示唆している。</p>			

さらに、透過率測定の結果を詳細に解析した結果、LCST 型相分離に伴う透過率の大きな変化よりも低温側に前駆的な透過率の変化が観測された。低温側から相分離温度付近まで、動的光散乱 (DLS) 測定を行ったところ、 $(EO_{220}PO_{33})_n$ 水溶液は 50 °C 付近、 $(EO_{68}PO_{33})_m$ 水溶液は 40 °C 付近で会合ミセルの生成を示唆するような粒径分布の変化がみられた。そこで、静的光散乱 (SLS) 測定を行ったところ、高分子同士の相互作用を表す第 2 ビリアル係数が $(EO_{220}PO_{33})_n$ 水溶液では 40 °C、 $(EO_{68}PO_{33})_m$ 水溶液は 35 °C 付近で 0 になっていることがわかった。したがって、水中における PEO-PPO AMB 共重合体間の相互作用は、これらの温度で斥力から引力へと変化していると考えられる。また、SLS の解析結果から見積もられる散乱体の見かけの分子量も、これらの温度付近で増加していることから、会合ミセルの形成が示唆される。これらの変化には、昇温速度依存性や昇温と降温過程によるヒステリシスが観測されず、会合ミセルは熱力学的に安定して存在するものと結論された。

上述の結果を受け、本論文では、PEO-PPO AMB 共重合体の曇点分子量によってどのように変化するかも調べられた。同じ繰り返し単位からなる化合物であっても、分子量によって物性が大きく変化するのが、高分子の大きな特徴である。PEO-PPO AMB 共重合体は、重合法による分子量の制御が困難であるため、沈殿分別が試みられた。良溶媒であるアセトンに、PEO-PPO AMB 共重合体を溶かし、そこに貧溶媒であるヘキサンを少しずつ加えて相分離を誘起させ沈殿物を回収する操作を繰り返し、5 つの分画分を得た。これらを SEC および 1H -NMR で解析したところ、そのうち 4 つは、同一の PEO-PPO 比をもち数平均分子量の異なる PEO-PPO AMB 共重合体であることがわかった。最後の分画分には未反応の PEO が大量に含まれており、サンプルとしては用いることができなかった。

得られた 4 つのサンプルの 1.5 wt% 水溶液を調製し、透過率の温度変化を測定したところ、分子量が大きくなると曇点が低くなることがわかった。これは、LCST 型相分離を示す高分子においてみられる普遍的な挙動であり、poly(*N,N*-diethylacrylamide) や poly(vinyl ether) 水溶液系でも観測される。すなわち、分子量が高いものほど水への溶解度が落ちることを示している。一方、LCST 型の温度応答性高分子として最もよく知られ、研究されている poly(*N*-isopropylacrylamide) は逆の傾向を示す。得られた曇点を臨界温度に近いと仮定し、Schulz-Flory プロットを作成すると直線関係が得られた。Schulz-Flory プロットは、元々、ホモポリマーの重合度とその溶液の曇点から、 θ 温度を求めるためのものであり、その方法が PEO-PPO AMB 共重合体にも転用できることは興味深い。得られた $(EO_{220}PO_{33})_n$ 水溶液の θ 温度は 39 °C であり、この温度で高分子鎖間の引力と斥力が釣り合って見かけ上キャンセルされると考えられる。この温度は、前述の会合ミセル形成温度よりも若干低く、分子量分画される前の $(EO_{220}PO_{33})_n$ 水溶液の溶液物性と整合性があることがわかった。これらの結果は、これまでまったく調べられていなかった PEO-PPO AMB 共重合体の溶液基礎物性について多くの新しい知見であり、極めて重要な研究成果である。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) T. Horiuchi, T. Sakai, Y. Sanada, K. Watanabe, M. Aida, Y. Katsumoto, Association Behavior of Poly (ethylene oxide)–Poly (propylene oxide) Alternating Multiblock Copolymers in Water toward Thermally Induced Phase Separation, *Langmuir* **33**, 14649-14656, 2017.
- (2) T. Horiuchi, K. Rikiyama, K. Sakanaya, Y. Sanada, K. Watanabe, M. Aida, Y. Katsumoto, Effect of Molecular Weight on Cloud Point of Aqueous Solution of Poly (ethylene oxide)–Poly (propylene oxide) Alternating Multiblock Copolymer, *J. Oleo Sci.*, in press (2020).

参考論文

- (1) K. Rikiyama, T. Horiuchi, N. Koga, Y. Sanada, K. Watanabe, M. Aida, Y. Katsumoto, Micellization of poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide) alternating multiblock copolymers in water, *Polymer* **156**, 102-110, 2018.