

氏名・本籍	新田 恭平 (兵庫県)
学位の種類	博士 (理学)
報告番号	甲第 97 号
学位授与の日付	平成 28 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
論文題目	Diverse Biomaterials Formation by Graft Polymer Approach
審査委員	(主査) 教授 渡邊 順司 (副査) 教授 町田 信也 (副査) 教授 山本 雅博

論文内容の要旨

高分子物質は鎖状構造のみならず、分岐を有するグラフトや樹状高分子など、多様な構造を形成できる。このうちグラフト高分子は、高分子主鎖を構成するビニルモノマーの選択肢が多く、またグラフト鎖の鎖長を変化させることも可能である。このため、高分子のモノマーの組成と構造を同時に変えることができ、構造と機能の相関を検討するのに適している。本論文では、親水性および疎水性の成分を分子内に有する両親媒性グラフト高分子に焦点をあて、得られた高分子の溶液特性および表面特性、バルクの特性について解析し、バイオマテリアルへの応用に向けた多様な材料特性について検討した。特に疎水性のグラフト鎖として、環状モノマーであるトリメチレンカーボネートの開環重合により得られる非晶性のポリトリメチレンカーボネートを基盤材料に用いて検討した。得られた主な結果は次の事項である。

1) アクリルアミド誘導体の末端水酸基から環状モノマーを開環重合させる反応条件を検討した。有機触媒の量を調整することにより、副反応を回避して重合性官能基を有する新規マクロモノマーの合成法を確立した。この疎水性マクロモノマーは、多様なグラフト高分子創製のための基盤材料となった。

2) 疎水性マクロモノマーを親水性モノマーと共重合させたグラフト高分子を創製した。水中において疎水性相互作用による凝集力が働き、自発的にポリマーコロイドを形成した。グラフト鎖の鎖長およびマクロモノマー組成の増大により、粒子径の増大と臨界会合濃度の低下が認められた。さらに温度応答性モノマーを導入すると、溶液温度の上昇に伴ってコロイド間の凝集力が強くなり粒子径の増大が認められたが、疎水鎖が非晶性であるため、水中での分散安定性が高いことを明らかにした。

3) 疎水鎖と親水鎖をグラフト鎖に有する両親媒性グラフト高分子を基板に塗布し、薄膜を創製した。この薄膜表面に水を滴下すると、直ちに疎水性から親水性に表面特性が変化し、この親水化した薄膜を乾燥させると、再び疎水性となることを見出した。このような水に対する表面濡れ性の変化は、1 分間以内に完了することが明らかとなった。

4) 疎水性マクロモノマーを架橋剤存在下、イオン性モノマーとともに反応させてヒドロゲルを創製した。得られたゲルはイオン性モノマーに規定された pH 応答性を示すとともに、塩基性の疎水性色素分子が内包されることが明らかとなった。さらにこの分子の内包挙動は、分子の極性の違いが識別可能であり、混合物から選択的に一方の分子のみを内包可能であることを見出した。

審査結果の要旨

親水-疎水型の両親媒性高分子は、機能性高分子として位置づけられ、基礎から応用まで幅広く研究されている。論文提出者は、高分子主鎖に対して分岐鎖を有する両親媒性グラフト高分子を基本設計とし、非晶性の疎水鎖をマクロモノマー法により導入した高分子の特性解析を行った。

溶液特性においては、疎水性相互作用を駆動力としてポリマーコロイドが形成し、その内核の疎水場は疎水性分子が溶存できる環境であることを見出した。この水中における優れた分散安定性は、非晶性のグラフト鎖の高い分子運動性に基づくことを明らかにした。表面特性においては、グラフト鎖に導入した親水鎖と疎水鎖の可逆的な表面偏析が外部環境の変化により瞬時に生じることを見出した。また表面偏析とともに表面微細構造の形状変化が、有機溶媒に暴露することにより誘起されることを明らかにした。さらに論文提出者は、バルク特性において、疎水場を有するヒドロゲルを創製し、極性の異なる有機分子の取り込みについて解析し、特定の有機分子が選択的、かつ能動的にゲル内部に取り込まれることを見出した。このような取り込みは、非晶性のグラフト鎖の鎖長や導入率と関連があることを明らかにした。これら多様な材料形態が示す特性は、非晶性の疎水性グラフト鎖の偏析に基づくものであり、ねらい通りの機能発現が両親媒性グラフト高分子の分子設計により達成できることを示しており、多様な生体内環境での機能発現が求められるバイオマテリアルとしての応用に向けた基盤材料として、高く評価できる。その研究成果は、IUPAC MACRO 2014 (June 2014, Chiang Mai, Thailand)および 250th American Chemical Society National Meeting (August 2015, Boston, USA)などの国際学会等で発表している他、原著論文 5 編として公刊されている。

審査委員会は博士学位申請に関する公開講演会を 2016 年 1 月 29 日に開催し、提出論文に関する講演ならびに口頭試問を行った。申請者の発表は明快であり、博士の学力を担保するのに十分な質疑内容であった。

以上により審査委員は、本論文提出者（新田恭平）が博士課程の修了に必要な所定の単位を修得し、かつ、必要な研究指導を受け、博士論文の審査及び最終試験に合格したので、博士（理学）の学位を授与せられるに充分なる資格をもつものと認める。