

## 論文審査の結果の要旨

氏名 片岡 利介

本論文は、ポリエチレングリコール(PEG)と、 $\alpha$ -シクロデキストリン(CD)から構成される、超分子構造を有するポリロタキサンから構築したマテリアルの調製と、超構造により派生する機能について、主に構造観察と物性を中心として、総合的に検討を行っており、その研究成果について報告が為されている。

本論文は 5 章構成であり、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、本研究全体の背景として、超分子研究の現在までの発展、特に CD を環状分子として有するポリロタキサンの基礎、及び応用の先行研究と、今後超分子研究が向かうべき方向性について述べられている。

第 2 章では、次世代の機能性材料として期待されるイオン性液体ゲルについて、強靭性を有する PEG/ $\alpha$ -CD ポリロタキサンから合成可能な環動ゲルを用いることに対する有用性について検討を行っている。この結果、ハロゲンアニオン種として有するイオン性液体中において、ポリロタキサン内部の CD が高い分散安定性を示すこと、及びこれらイオン性液体下で浸潤させた環動ゲルは高い膨潤性を示し、また、その弾性率が溶媒の種類にほとんど依存しない、理想的なエントロピー弾性を示すことが述べられている。

第 3 章では、PEG/ $\alpha$ -CD ポリロタキサンの、メチル化と温度応答性についての実験がまとめられている。この章において最初に、下限臨界共溶温度(LCST)を有する高分子-溶媒系の理論的背景、ポリロタキサンへのメチル基導入による、メチル化ポリロタキサン(MePR)の合成法についての記述がある。続いてメチル化率の高い MePR において、この水溶液は LCST 型の転移を示し、低温で低粘性の溶液から、高温で弾性的なゲルとなることを報告しており、微視的な構造観察法である X 線散乱と、物性測定法である熱量測定、レオロジー測定などを併用することにより、このポリロタキサン溶液のミクロ構造と、マクロな物性の関係についての詳細な研究が報告されている。この結果 MePR ヒドロゲルは、疎水性相互作用により高温でミクロ相分離を示すゲルであるにもかかわらず、CD の微結晶化によりネットワークが形成されるという特異な性質を示しており、これはポリロタキサン内部において、CD の主鎖方向への配列が容易であるというポリロタキサン特有の超分子構造が発現した結果であると結論づけている。また MePR のゾルゲル転移は、温度に対する臨界現象であることが、レオロジー測定の結果、明らかとなっている。更にメチル化率とゾルゲル転移の関係について詳細に検討した結果、その転移挙動は、メチル化率の減少に対し、単純にゾルゲル転移温度が高温側へシフトするのではな

いことが示されており、著者はこのゾルゲル転移のメチル化率依存性について、メチル化 CD の、疎水性相互作用による規則構造形成と、残存水酸基の寄与による水和構造の解離という二種類の観点から説明を試みている。続いてこの MePR を架橋することにより環動ゲルを合成し、この環動ゲルの熱応答性について報告されており、この環動ゲルは、温度によりゲル内部の環状分子の運動性が制御可能であり、水中において透明で膨潤している環動ゲルが、加熱により白濁し、収縮する、熱可逆的な応答性を示すことが述べられている。

第 4 章では、ポリロタキサンの繊維材料への応用として、セルロースと PEG/ $\alpha$ -CD ポリロタキサンのブレンドについて述べられている。この結果、天然の材料であるセルロースにポリロタキサンを混合することにより、セルロース単独の繊維と比較して高い Young 率、及び破断強度を示すことが報告されている。ポリロタキサンを添加剤とした、ブレンド材料への展開が期待される内容である。

第 5 章では、本論文の結論が述べられており、本研究を通して明らかとなった、PEG/ $\alpha$ -CD ポリロタキサンを用いた新規マテリアルの構造と物性、更に応用に関する知見の総括が述べられている。

以上のように本論文で著者は、線状分子と環状分子により成る幾何学的構造を有するポリロタキサンから、組織的に構築した新規な超分子構造体について報告しており、またミクロ構造の観察とマクロな物性測定を併用することにより、従来の高分子には見られない超分子特有の構造や物性、そしてこれらマテリアルの応用に関する多くの有意義な結果を得ている。更に本研究において、環状分子の主鎖方向への運動性などポリロタキサン特有の自由度を制御することにより、マクロな物性を変化させるという新たな試みがなされており、これら一連の研究において、超分子マテリアルの研究に進展をもたらすことが予想される。

本論文の内容において、第2章の結果については、佐光貞樹、荒木潤、伊藤耕三との共同研究、第3章については、木戸脇匡俊、趙長明、伊藤耕三、南川博之、清水敏美との共同研究、第5章の結果については、荒木潤、勝山直也、寺本彰、阿部康次、伊藤耕三との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行い解析したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。よって、本論文は博士（科学）の学位論文として合格と認められる。