

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 張 坤

近年、高分子の自己組織化現象を利用したナノスケールの構造制御に基づき、洗練された新機能を有する高分子材料を創製する研究が盛んに行われている。高分子の構造制御は、相当する材料の機能を合目的に制御する工学的な手法として既に定着している。高分子の自己集合の典型例として、高分子の結晶生成が古くから研究されている。多くの高分子はその1次構造の規制により固有の結晶を生成する。しかしながら、一部の高分子を除き、高分子の結晶形成は遅く、最終的に得られる材料の結晶化度も低い。本学位論文では、結晶を形成する高分子の中でもその制御が難しい立体規則性ポリメタクリル酸メチル (PMMA) に着目している。実際に PMMA は、単純な化学構造を有すること、精密重合により立体構造が制御された高分子が合成できること、バルクの結晶構造が明らかにされていること、また透明性が高く生体適合性のよい汎用性高分子として幅広く利用されていることから、高分子の結晶化を研究するためのモデル系として知られている。そこで、PMMA のナノ構造形成に及ぼす階層的な結晶生成の影響について系統的な研究を行い、新規材料としての利用が期待されるユニークな高分子ナノ組織体の創製に成功している。本論文は以下の4章から構成されている。

第1章は序論であり、研究の背景と目的について述べている。

第2章では、溶媒蒸発法により水中に単分散した PMMA ナノ粒子の調製と、粒子サイズに及ぼす高分子鎖レベルでの結晶構造形成の効果について検討している。比表面積が大きく、水中に安定に分散した高分子ナノ粒子は、工学ならびに生医学材料として長きに渡り注目を集めている。ここでは、PMMA をテトラヒドロフラン (THF) に所定濃度で溶解した後、貧溶媒である水を徐々に所定量添加し、その後、より低沸点の THF を蒸発させる手法により PMMA ナノ粒子を合成している。ナノ粒子は、走査型電子顕微鏡ならびに原子間力顕微鏡 (AFM) により直接観察している。まず、ナノ粒子のサイズに及ぼす PMMA 濃度、添加する水含量の効果について整理している。異なる立体配置を有するイソタクチック (it)、シンジオタクチック (st)、アタクチック (at) PMMA をそれぞれ用いてナノ粒子を合成した結果、粒子サイズは $it < st < at$ の順に大きくなることを明らかにしている。詳細な構造解析により、PMMA の結晶形成能力と粒子サイズに良好な相関関係があることを見出している。それらの知見をもとにナノ粒子生成のメカニズムを提案している。つまり、結晶性高分子の場合、その自己集合能力の高さから、ナノ粒子生成の初期段階においてより多くの核 (結晶前駆体) が生成され、それぞれが独立して成長することから、結果として、より小さなナノ粒子が生成すると述べている。これらの知見は、工学ならびに生医学材料として有用な界面活性剤フリーの高分子ナノ粒子を自己組織化により合成する際の重要な知見を示している。

第3章では、it-PMMA 溶液を基板上に単にキャストするだけで、it-PMMA の単結晶からなるリボン状のナノ構造体（ナノリボン）を創製することに成功している。ここでは、所定濃度で it-PMMA を THF に溶解し、この溶液を少なくとも2ヶ月間熟成したのち、所定量の水を添加し、すぐさまマイカ基板上にキャストしている。すべての溶媒が蒸発したのちに AFM 観察すると、基板上に再現性よくナノリボンが生成すると述べている。THF 溶液を長時間熟成すること以外は第2章でナノ粒子を合成した手法と同様であるが、熟成後の溶液から調製した THF/水の混合溶液から THF を蒸発させてもナノ粒子は生成せずに、it-PMMA は単に沈殿している。このことから、THF 溶液の熟成により it-PMMA が全く異なる集合構造を形成している可能性を示唆している。詳細なパラメータの検討により、THF 溶液の熟成時間、熟成温度、高分子の濃度ならびに分子量、水の添加量、マイカのような親水性基板へのキャストが重要であることを見出している。実際に it-PMMA の構造を赤外分光スペクトルにより解析した結果、一連の過程を経るにつれ it-PMMA の結晶成分に由来するコンホメーション量が逐次的に増加しており、結果としてナノリボン結晶が形成されたと推察している。これまで PMMA にとって良溶媒であると考えられてきた THF が it-PMMA の結晶化を促進する溶媒であることを明らかにした点を強調している。さらに、キャストの前に所定量の THF を蒸発させると、さらに構造化が進行し、これらの溶液から調製したナノリボンはさらに発達し、条件によってはマイカ上でエピタキシャル吸着することも明らかにしている。これらの知見は、本来、結晶化が難しい汎用性高分子を効率よく結晶させながらナノ集積構造を固体基板上で容易に形成させる、高分子の自己集合過程を階層的に制御する新しい方法論を提案するものであり、高機能な高分子材料を創製するための基盤技術をなり得る。

第4章は結論であり、本研究で得られた知見と将来の可能性についてまとめている。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。