

審査の結果の要旨

氏名 周 淑君

ナノメートル領域で構造が制御された材料は従来の原理を超えた機能を発現する可能性があり注目を集めている。コロイドナノ粒子の自己集合はナノ材料を築く上で有効な手段のひとつである。電場・磁場等の外場、あるいは鋳型を利用したナノ粒子の配列制御はさかんに行われている。一方、複雑な自己集合性を示すソフトマターであるブロックコポリマーがナノ粒子配列の媒体として利用されている。ブロックコポリマーをナノ粒子表面に化学修飾して粒子を配列させる例、あるいはブロックコポリマーが液晶を形成する濃厚系においてナノ粒子と混合し、配列させる例が報告されている。しかし、ブロックコポリマーとナノ粒子の希薄混合系についてはほとんど検討されておらず、このような系が粒子の配列制御に有効であるかどうかの理解は不十分であった。

本博士論文ではブロックコポリマーによるシリカナノ粒子の自己集合現象に着目し、ポリマーと粒子を比較的希薄な条件で混合した系における自己集合現象の解明と、新規な自己集合構造の創製を行ったものである。本博士論文は「**Self-Assembly of Silica Nanospheres Mediated by Block Copolymers** (ブロックコポリマーによるシリカナノ粒子の自己集合)」と題し、**Chapters 1–6** より構成されている。先行研究によって開発されたシリカナノ粒子は、コロイド安定性を持ち、ナノメートル領域でのサイズ制御が容易であることから、モデル粒子として利用している。はじめにナノ粒子がポリマーの存在下、液相中で一次元状に自己集合する現象についてその機構を詳細に検討している。続いて、異なる構造を有するポリマーを用いた場合にリング状、あるいは中空状の粒子配列が得られることを述べている。

Chapter 1 では自己集合現象、ブロックコポリマーやシリカの特性、コロイド粒子間相互作用など、本研究の背景を述べている。特に、先行研究で見出されたポリエチレンオキシド (PEO) とポリプロピレンオキシド (PPO) からなる両親媒性トリブロックコポリマー**F127 (PEO—PPO—PEO)** が誘起するシリカナノ粒子の一次元配列に関して詳しく述べ、ブロックコポリマーの役割を解明することの必要性、およびブロックコポリマーを利用して新しいナノ自己集合構造を得るための課題を示し、本論文の位置づけを明らかにしている。

Chapter 2 では、**F127** によるシリカナノ粒子の一次元配列現象におけるポリマーの役割について述べている。親水性の PEO と疎水性の PPO の鎖長が異なる種々の PEO—PPO—PEO ブロックコポリマーを使うことによって、一次元配列を与える最適な pH 条件がブロックコポリマーの親水性—疎水性比あるいは

各ブロックの鎖長と関連することを明らかにしている。ゼータ電位測定により、ブロックコポリマーはシリカナノ粒子に静電遮蔽効果を与えることが示されている。以上の実験結果に基づき、一次元配列現象の機構が提案されている。

Chapter 3 ではシリカナノ粒子の一次元配列現象における塩基性アミノ酸の役割について述べている。先行研究で開発されたシリカナノ粒子のコロイド溶液には、合成の際に触媒として用いた塩基性アミノ酸が含まれている。本章では、有機アミンあるいはアンモニアを触媒にして合成したシリカナノ粒子を用いた系でも、F127による一次元配列が達成可能であることを示している。塩基性アミノ酸の存在は一次元配列に必須ではなく、一次元配列体を得るための最適 pH に影響すると結論づけている。

Chapter 4 ではエトキシエチルビニルエーテル (EOVE) とメトキシエチルビニルエーテル (MOVE) からなる両親媒性ジブロックコポリマー (EOVE—MOVE) によるシリカナノ粒子の特異な配列構造について述べている。ポリマーの濃度、pH、あるいは温度等の条件を最適化することによって、シリカナノ粒子が液相中でリング状に配列することを示している。ブロックコポリマーとランダムコポリマーの効果を比較し、ブロックコポリマーの分子構造がリング状配列に重要であることが示されている。さらに、シリカナノ粒子の粒径を増大させると、配列様式がリング状から一次元状へと変化することが示されている。リング状配列の経時変化を追うことにより、本現象のスキームが提案されている。

Chapter 5 では PPO—PEO—PPO 型のトリブロックコポリマーを用いたシリカナノ粒子の配列について述べている。ポリマー濃度、pH、あるいは温度等の条件を最適化することによって、シリカナノ粒子が単層のベシクル構造へと自己集合する。ベシクルの表面における粒子の配列パターンがポリマーに媒介されることにより経時的に変化することが示されている。ポリマーの分子構造や、各種パラメータの効果が詳細に検討され、ベシクル形成のスキームが提案されている。シリカ粒子ベシクルの構造解析や安定性の評価などが行われている。

Chapter 6 では本研究で得られた結果を総括している。

以上、本論文はブロックコポリマーによるシリカナノ粒子の自己集合現象の解明と新規な自己集合構造の創出に関する成果をまとめたものである。本成果は基礎、応用両面で有用なものであり、工学的に高い価値を有し、化学システム工学の発展に寄与するところが多い。

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。