

## 博士学位論文審査要旨

氏名	王 文 立		
学位の種類	博士 (工学)		
学位記番号	博甲第 274 号		
学位授与の日付	2021 年 3 月 31 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
学位論文の題目	ポリエチレンイミンを組み込んだポリマーの分子設計、自己組織化及び機能		
論文審査委員	主査	神奈川大学	教授 金 仁 華
	副査	神奈川大学	教授 岡 本 専太郎
	副査	神奈川大学	教授 小 野 晶
	副査	神奈川大学	教授 亀 山 敦
	副査	神奈川大学	教授 横 澤 勉

### 【論文内容の要旨】

ナノ材料の設計において、形態はその用途を決定する基本的な要素である。複雑な形態の発現には、分子間または分子内相互作用に駆動された自己組織化は欠かせないプロセスである。一分子中に明確に区別された親水ブロックと疎水性ブロック両方を持つ両親媒性ブロックポリマーは、水中で疎水性ブロックの会合及び親水性ブロックの水への微視的溶解に伴う相分離により、ミセル、シリンダー、ベシクルなど自己組織化構造を形成しやすく、マイクロからマクロの組織構造や階層構造を構築するのに極めて有効であり、それに関連する研究はここ 20 年絶えずに注目されている。両親媒性ブロックポリマーの自己組織化は温度、溶媒、pH、親疎水性ブロックの体積分率などのいくつかの要因の影響を受けている。特に、多くの研究により、ブロックポリマー中の疎水性ブロックの相対体積分率を増加させると、自己組織化構造はミセル→ワーム→ベシクルへ構造転移することが知られている。しかし、このような研究（知見）のほとんどは直鎖型のジブロックポリマーを使用しており、星型、クシ型などの複雑なトポロジーを持つポリマーについてはいまだ多くの謎と課題が残されている。特に、側鎖に両親媒性ブロックポリマー鎖のクシ型ポリマーの自己組織化に関する報告はほとんどない。一般的に、ポリマーのサイズは高分子のコンフォメーションと自己組織化挙動に大きく影響する。直鎖状のポリマーに比べ、多くの分岐鎖を有するクシ型ポリマーは側鎖間の絡み合いと立体反発によって引き起こされた独特な構造を示す。特に、クシ型ブロックポリマーは多様なポリマーの設計が可能であり、独特な自己組織化構造の作製が十分期待できる。

本研究では、側鎖に両親媒性ブロックポリマーを有する特殊構造ポリマーの自己組織化挙動の解明を目的とし、ポリエチレンイミンブロック (PEI) を組み込んだ特殊構造のポリマーの合成、自己組織化とその機能性について系統的に調べた。

最初は一連の合成により、側鎖部に親水性ブロック PEI が内側、疎水性ブロックポリフェニルオキサゾリン (PPOZ) が外側のクシ型ブロックポリマー c-iEP [Type I, 親水性が内側 (inside) ; ここでは E は PEI、P は PPOZ である] とその逆構造ポリマー c-iPE [Type O, 親水性が外側 (outside)] を合成した。この二種類のポリマーの水中での加熱-冷却のプロセスを介した 60 °C と室温での自己組織化挙動及びシリカ複合化を調べた。Type-I の c-iEP は表面ポリマー鎖末端がないループクラスターで被覆したベシクルを形成した。このループクラスターで被覆したベシクルは異

常に高い安定性を示し、約 3 nm の非常に薄い膜を持ち、かつ完全に乾燥した真空条件でも崩壊や融合せず、中空な球状構造を維持した。

ループクラスターで被覆したベシクルを形成できるポリマー構造要因を解明するため、側鎖部の内側が親水性ブロック、外側が疎水性ブロックの分子構造 (Type-I) についてさらに検討した。特に、c-iEP の主鎖の重合度、側鎖の親・疎水性ブロックの重合度の比、pH、溶媒、作製方法など様々な条件での自己組織化挙動を調べた。驚くべきことに、いずれの条件でも c-iEP はベシクルを形成した。続いて、c-iEP 中の親水性ブロック PEI の化学変性により、新たな 3 種類の Type-I ポリマーを合成した。比較として、それらの逆構造ポリマー (Type-O) も合成した。これらのクシ型ブロックポリマーの水溶性溶媒中での自己組織化挙動の詳細検討から、Type-I において、側鎖部の内側の親水性ブロックの骨格が結晶性を示す場合、ループクラスターで被覆されたベシクルを形成することが示された。さらに、c-iEP ベシクルをモデルとして、Ag ナノ粒子に対するカプセル化実験とベシクル膜上に Au<sup>3+</sup> の *in-situ* 還元を行い、金属ナノ粒子と複合したベシクルを作製した。金属ナノ粒子を含むベシクルは還元系有機反応の触媒として効率的に機能することを明らかにした。

PEI 化学の新しい応用展開として、PEI と PPOZ からなる両親媒性ブロックポリマーを利用したナノ金属導電膜作製について検討し、今まで報告されることがない極めてシンプルな「蒸発結晶化」手法を見出した。具体的には、設計されたポリマーの存在下、酢酸銀の水溶液を基板上に塗布、加熱することだけで、導電性の Ag ナノワイヤ膜が作製できる。これは従来の事前に作製した金属ナノ粒子・ワイヤを印刷パターン化するプロセスに比べて、非常に経済的で、かつ環境に優しい。

本研究は PEI 化学とナノ材料の関連研究として、多くの新しい知見と高分子設計戦略指針を提示した。本研究で見出された PEI 系自己組織体はナノ物質の構造制御、薬物送達、触媒、導電材料など様々な分野に大きなポテンシャルを秘めている。

## 【論文審査の結果の要旨】

本論文では、側鎖に両親媒性ブロックポリマーを有する特殊構造ポリマーの自己組織化挙動の解明を目的に、ポリエチレンイミン (PEI) ブロックを組み込んだ特殊構造のポリマーの合成を確立し、ベシクル・ミセルなどのナノ構造の作製するための新たな分子設計戦略を提案した。1) 高分子の側鎖が PEI とポリフェニルオキサゾリン (PPOZ) ジブロックポリマー鎖で構成され、かつその配置順番が異なるクシ型ブロックポリマーの合成法を確立した。この配置順番が異なる二種類のポリマーの自己組織化検討から、PEI ブロックが側鎖の内側に配置したポリマー (c-iEP) は、ループクラスターで被覆した独特なベシクルを与えることを見出した。さらにこの特殊ベシクルの特性及び機能を調べたところ、超真空と水熱反応条件でもベシクルを維持し、また、ループ中に量子ドットサイズの金属、炭素の成長を可能にすることを明らかとした。2) PEI の化学修飾から、一連の誘導体を合成し、ループ型ベシクルの形成要因を系統的に調べ、親水性ブロックの化学構造に結晶性を発現することが必須構造要因であることを突き止めた。3) さらに PEI 化学の新しい応用展開として、PEI と PPOZ からなる両親媒性ブロックポリマーを利用し、極めてシンプルな「蒸発結晶化」手法を用いた導電性銀ナノワイヤ膜の新規作製法を確立した。本論文は、クシ型両親媒性ブロックポリマーの分子設計と自己組織化及び PEI ポリマーの機能開発における極めて重要な新しい知見を取得したことから、博士 (工学) の学位論文として十分価値あるものと認める。