

|             |                                                                                                           |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名         | 綿 岡 勲                                                                                                     |
| 学位(専攻分野)    | 博 士 (工 学)                                                                                                 |
| 学 位 記 番 号   | 博 甲 第 197 号                                                                                               |
| 学位授与の日付     | 平成 11 年 3 月 25 日                                                                                          |
| 学位授与の要件     | 学位規則第 4 条第 1 項該当                                                                                          |
| 研 究 科・専 攻   | 工芸科学研究科 材料科学専攻                                                                                            |
| 学 位 論 文 題 目 | <b>Structural Characterization of Novel Graft Polymer in Solution<br/>by Small-Angle X-ray Scattering</b> |
| 審 査 委 員     | (主査)<br>教 授 梶 原 莞 爾<br>教 授 野 村 春 治      教 授 志 波 康 博                                                       |

## 論 文 内 容 の 要 旨

高度に構造が制御された多分岐ポリマーは、その枝別れの構造のため、従来の直鎖状高分子とは異なる物理的、化学的性質や機能が期待されている。そのような多分岐高分子の一つであるポリマクロモノマーはマクロモノマーと呼ばれる比較的高分子量のモノマーの単独重合体である。ポリマクロモノマーは非常に高い枝密度を持ち、またその枝の長さや間隔が規則であるような櫛形高分子である。現在では、さまざまな構成要素からなるポリマクロモノマーが合成されているが、その幾何学的形状因子の効果は不明である。また側鎖にオリゴ糖を有する機能性高分子であるハイブリッド糖鎖高分子は、その幾何学的構造はポリマクロモノマーに極似している。この高分子は、すでにオリゴ糖鎖の細胞認識能を使って、医学、生化学分野での応用が研究されているが、その機能発現の根本にある構造についてはほとんど研究がなされていない。本研究においてはこのハイブリッド糖鎖高分子も、ポリマクロモノマーの一つと位置づけし、その溶液中での構造を解析した。

本研究では、溶液中でのポリマクロモノマーを小角 X 線散乱法を用いて詳細に観察することにより、その形態を解明した。本論文は序論、結論を含み、本章はポリマクロモノマーの種類により区分され、全体は 5 章で構成されている。

第 1 章はポリマクロモノマーの定義、その溶液物性についての概説である。

第 2 章は、小角 X 線散乱法及びコンピューターシミュレーションについての概略をまとめている。

第 3 章においては、側鎖がポリスチレン、主鎖骨格がメチルメタクリレートあるいはビニルベンジルで構成されるポリマクロモノマーの溶液中での形態について論じる。このポリマクロモノマーの希薄溶液では、側鎖高分子自身の排除体積効果により、主鎖が伸び切ったボトルブラシの形状を取る。ボトルブラシの形状および大きさがポリマクロモノマー主鎖および側鎖の重合度により、どのように変化するかを系統的に検討した。主鎖の重合度の大きいところでは、ボトルブラシの断面は側鎖の重合度のみに依存し、その値は、側鎖の重合度の 0.71 乗に比例する。ポリマクロモノマー全体の形状は、主鎖の重合度に依存し、重合度の小さいところでは 3 軸楕円体モデル近似、大きいところでは棒状モデル近似が成立することがわかった。また側鎖の分子量が 5500 の試料について重合度の小さいポリマクロモノマーについて分子モデルを構築し、その構造を観察したところ、主鎖の重合度が 23 程度までは、側鎖排除体積効果による主鎖の剛直化は見られず、むしろ主鎖、側鎖ともそれぞれの重合度の理想的線状高分子の形態を取っている。これは、その幾何学的効果が、高重合度になって初めてあらわになることを示す例である。また、その剛直な円筒状構造から、高重合度のポリマクロモノマーが、高濃度においては液晶を形成する可能性を示唆

する。液晶形成を実証するため、広範囲の濃度の溶液から散乱を測定した。散乱の濃度依存性より、ある濃度以上で6方晶状の液晶が形成される、リオトロピック液晶系であることが確認できた。

第4章については、側鎖にオリゴ糖をもち、主鎖がポリスチレンで構成される、ポリマクロモノマーの水溶液中における形態について考察した。このポリマーは、ハイブリッド糖鎖高分子として知られ、すでに機能性高分子として注目を集めているが、その構造についてはまったく未知である。ハイブリッド糖鎖高分子は側鎖が親水性、主鎖が疎水性である両親媒性のポリマクロモノマーとして位置づけられる。まず、マルトース5糖を持つポリマクロモノマーの水溶液中の形態を観察した。ハイブリッド糖鎖高分子もボトルブラシの形態を取ることが明らかになったが、その理由は側鎖の排除体積効果の効果よりもむしろ、両親媒性効果による分子内ミセル形成であると考えられる。その時主鎖のコンフォメーションは、擬螺旋状になっている。これは、疎水性主鎖が溶媒(水)の接触面積を最小にするのに適した形であり、両親媒性の特性によるものであると考えられる。また、その主鎖のコンフォメーションを、散乱測定と分子モデルシミュレーションを組み合わせることで解析した結果、主鎖の擬螺旋の断面はかなり大きいことがわかった。また、ラクトースを側鎖に持つポリマクロモノマーでは、主鎖の重合度を変化させて観察を行った。側鎖の長さ、その主鎖のコンフォメーションとの関係では、側鎖の鎖が短くなるにつれて主鎖の擬螺旋の断面は大きくなることがわかった。主鎖の重合度を29から数百まで変化させたところ、擬螺旋を巻く細かい構造にはまったく変化がなく、単に、重合度の増加に伴って、擬螺旋が伸びていくことが分かった。このことは、ハイブリッド糖鎖高分子においてはポリマクロモノマー特有の側鎖の排除体積効果だけではなく、水素結合や溶媒相互作用による構造形成がなされていることを示唆している。

第5章では、まとめが述べられている。

#### 論文審査の結果の要旨

本論文では、小角X線散乱による直接観察と、計算機シミュレーションにより構築した分子モデルから計算した散乱プロファイルとの比較から、ポリマクロモノマーの溶液中の形態を分子レベルで明らかにし、ポリマクロモノマーが円柱状形態をとらざるを得なくなる根拠を議論した。ポリマクロモノマーは次世代の機能性素材として注目を集めているが、例えば糖側鎖をもつポリスチレンが何故細胞認識機能に優れているかといった機能発現機構についての知見は、ほとんどなかった。本論文で、ポリマクロモノマーの構造と機能の相関を解明する手法が確立できたことは、今後ポリマクロモノマーを分子設計し、より高機能な素材を開発していく上で意義深い。また本論文の一部は、次に示すようにレフリー制度のある学術誌に公表されており、その成果は国内外で高く評価されている。

"Structural Characterization of Polymacromonomer in Solution by Small-angle X-ray Scattering", Isao Wataoka, Hiroshi Urakawa, Kanji Kajiwar, Manfred Schmidt, and Matthias Wintermantel, *Polymer International*, **44**, 365-370 (1997).

"Structural Characterization of Glycoconjugate Polystyrene in Aqueous Solution", Isao Wataoka, Hiroshi Urakawa, Kazukiyo Kobayashi, Toshihiro Akaike, Manfred Schmidt, and Kanji Kajiwar, *Macromolecules*, **32**, 1816-1821 (1999).

"Molecular Specification of Homopolymer of Vinylbenzyl-Lactose-Amide in Aqueous Solution", Isao Wataoka, Hiroshi Urakawa, Kazukiyo Kobayashi, Kohji Ohno, Takeshi Fukuda, Toshihiro Akaike, and Kanji Kajiwar, *Polymer Journal*, **31**, 590-594 (1999).

"Lyotropic Phases Formed by "Molecular Bottlebrushes", Matthias Wintermantel, Karl Fischer,

Markus Gerle, Roland Ries, Manfred Schmidt, Kanji Kajiware, Hiroshi Urakawa, and Isao Wataoka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1472-1474 (1995).

"Molecular Bottlebrushes", Matthias Wintermantel, Markus Gerle, Karl Fischer, Manfred Schmidt, Isao Wataoka, Hiroshi Urakawa, and Kanji Kajiware, *Macromolecules*, **26**, 978-983 (1996).