

## 学 位 論 文 題 名

Self-Assembly, Polymerization Behaviors and  
Applications to Functional Polymer Gels of an Amphiphilic  
Monomer in Lamellar Liquid Crystalline Phase

(両親媒性モノマー液晶相の自己組織化, 重合挙動及び  
機能性高分子ゲルへの応用)

## 学位論文内容の要旨

A polymerizable nonionic surfactant, *n*-dodecyl glyceryl itaconate (DGI;  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ), self-assembles into bilayer membranes in water having a spacing distance of sub-micrometer in the presence of small amounts of ionic surfactants, and shows beautiful iridescent color. The unique properties of DGI, *i.e.*, the self-assembly and polymerization, have endowed itself with great significance for both theoretical and practical studies. This thesis mainly focuses on the following 4 parts.

1. Effect of ionic surfactants on the self-assembled structures of DGI bilayer membranes: It is first found that the iridescent color of this nonionic system can be changed from red to deep blue by altering the concentration of ionic surfactants added even though the total concentration of surfactant is almost constant. The flat lamellar sheets tend to curve with increasing concentration of ionic surfactants to form separated onion-like and/or myelin-like structures. These separated structures of lamellar system result in the decrease of spacing distance between bilayer membranes because some vacant spaces necessarily appear among these onion-like and/or myelin-like structures. (Xinjiang Chen, Hiroyuki Mayama, Goh Matsuo, Tsukasa Torimoto, Bunsho Ohtani, Kaoru Tsujii, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 2007, 305, 308-314)

2. Polymerization behaviors of racemic and chiral DGI monomers in organized bilayer membranes of lamellar liquid crystalline phase: By using chiral DGI, S-DGI, the distance between the monomer molecules decreases in the bilayer membranes. The conversion rate of chiral DGI, however, is slower than that of racemic one when  $\text{H}_2\text{O}_2$  is used as an initiator. When the initiator is changed to an amphiphilic one, 4-(2-hydroxyethoxy) phenyl-(2-hydroxy-2-propyl) ketone (Irgacure 2959), the chiral DGI shows even a little faster conversion rate than that of racemic one. It is concluded that the decelerated polymerization rate of chiral DGI initiated by  $\text{H}_2\text{O}_2$  is a result of

limited diffusion of the initiator into the lamellar bilayer structures. (Xinjiang Chen, Goh Matsuo, Bunsho Ohtani, Kaoru Tsujii, *J.Poly. Chem.Part A*, 2007, in press)

3. Synthetic myelin figures formed by DGI bilayer membranes immobilized in polymer gels: Myelin figures are thermodynamically unstable and change spontaneously to spherical lamellar vesicles after some period of time from their formation. We have first succeeded in synthesizing stable myelin figures by immobilizing them in polymer gels *via* separated organized-polymerization. The results obtained from confocal laser scanning microscopy (CLSM), small angle X-ray scattering (SAXS) and freeze fracture transmission electron microscopy (FF-TEM) clearly prove that the myelin structures have been well immobilized without any structural change. The success in stabilizing these unstable myelin structures provides some potential for applications, such as anisotropic gels, electrophoresis mediums for the separation of hydrophobic materials and so on. (Xinjiang Chen, Kaoru Tsujii, *Soft Matter*, 2007, 2, 852 – 856)

4. Hybrid hydrogel containing onion-like DGI bilayer membranes: Poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNIPA) gel shows a slow volume phase transition at about 34 °C. We have found a new method to improve the shrinking behavior greatly by introducing polymer bilayer membranes (Poly-DGI) into the traditional PNIPA gel by a two-step polymerization method. In the first step, DGI was polymerized to form the bilayer membranes of poly-DGI. The NIPA monomers were polymerized in the second step in the space between the poly-DGI bilayers together with a cross-linking agent. This new hybrid gel thus obtained shows a super-rapid shrinking behavior and collapses at about 15 s, proving the world rapidest shrinking in the field of PNIPA gels. But the swelling process takes as long time as the traditional PNIPA gel does. The hybridgel exhibits super-rapid shrinking but slow swelling behavior because of these millions of small segmented domains. The calculated shrinking time is about 10s, which is very close to our experimental results. Our new strategy provides a novel method to improve the performance of traditional PNIPA gel on thermal response and to explore potential applications in biotechnology and medical fields. (Xinjiang Chen, Kaoru Tsujii, *Macromolecules*, 2006, 39, 8550-8552)

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 辻 井 薫

副 査 教 授 川 端 和 重

副 査 教 授 龔 險 萍

学 位 論 文 題 名

## Self-Assembly, Polymerization Behaviors and Applications to Functional Polymer Gels of an Amphiphilic Monomer in Lamellar Liquid Crystalline Phase

(両親媒性モノマー液晶相の自己組織化、重合挙動及び機能性高分子ゲルへの応用)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

本論文は、両親媒性モノマーであるイタコン酸ドデシルグリセリル (DGI) の自己組織性、自己組織化された状態での重合性、更にその重合を利用した機能性ゲルへの応用までを統一的に研究した成果である。DGI は、少量のイオン性界面活性剤の存在下で、水中でサブミクロンの距離を隔てた規則的な二分子膜構造（ラメラ液晶）を形成し、その規則構造による可視光の回折によって発色するという興味深い現象を示す。また、この発色性の規則構造を維持したまま重合することも出来る。更に、アクリルアミド等のモノマーと共重合することによって、この規則構造をヒドロゲル中に固定化することが可能である。著者は、このユニークな化合物である DGI を使って、次の様な興味深い研究を展開した。

### 1) DGI の発色溶液に対するイオン性界面活性剤の影響

発色する DGI 水溶液に、少量のイオン性界面活性剤を更に添加すると、濃度の増加によって大きく青色偏移することを初めて見出した。その理由について研究した結果、イオン性界面活性剤の濃度増加に伴って二分子膜が曲率を持つ様になり、平らなラメラ構造から球形に閉じたベシクル構造に変化してベシクル間に隙間ができるために、二分子膜間隔が狭くなって青色偏移することが判明した。

### 2) 二分子膜内における DGI の組織化重合挙動

二分子膜内における DGI の重合速度が、キラルとラセミ DGI で異なることを発見した。その重合速度の違いを、開始剤の二分子膜中への拡散から説明した。

### 3) 世界一速く収縮する NIPA ゲルの開発

ベシクル状の二分子膜 DGI を先ず重合して数十 $\mu\text{m}$  サイズの小胞体を作り、その中で N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) と架橋剤を重合して NIPA ゲルを作製すると、世界一速く収縮する NIPA ゲルが出来る。ゲルの収縮速度が大きさの 2 乗に反比例することを利用した結果である。

### 4) 安定なミエリン構造の開発

何枚もの二分子膜が筒状に長く延びた構造を有するミエリン構造は、その大きな表面

積のために不安定である。その不安定な DGI のミエリン構造を、アクリルアミドゲル中に固定化することにより、少なくとも 6 ヶ月以上安定なミエリン構造の開発に成功した。

以上を纏めると、著者は、ユニークな両親媒性モノマーである DGI の自己組織性、自己組織化された状態での重合性、更にその重合を利用した機能性ゲルへの応用までを統一的に研究したものであり、界面化学・高分子科学への貢献が大きい。また、著者が得た上記の研究成果は、既に 4 報の論文となって報告されている。論文はいずれも世界の一流雑誌に発表されたものであり、申請者が筆頭著者である。また学会発表も、国際会議 2 回を含む 8 回に及ぶ。よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。