

氏名	高田 慎一
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第261号
学位授与の日付	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規程第3条第3項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学位論文題目	Preparation Condition Dependence of Structure, Dynamics, and Properties of Environmental Sensitive Polymer Gels (主査)
審査委員	教授 功刀 滋 教授 野村 春治 教授 梶原 華爾 東京大学大学院教授 柴山 充弘

論文内容の要旨

本論文は全五章と総括から構成されている。

第一章では、動的光散乱法を駆使した揺らぎの分離解析法を用いて、ゲルの散乱強度を「静的成分」(構造不均一性) 及び「動的成分」(熱揺らぎ) の二種類の揺らぎに分離し、機能性高分子ゲルのモデル系である高温収縮型の N-イソプロピルアクリルアミドゲル (PNIPAm ゲル) に対する、これらの揺らぎの調製温度依性を検討している。その結果、調製温度が高くなるにつれて、散乱強度の静的成分が増大、すなわち構造不均一性が増加することが明らかにした。このことは LCST(下限臨界共溶温度)系の相図を有する PNIPA 溶液の特徴を反映した結果であると結論付けている。

第二章では、第一章で得られた結果が、LCST 系の PNIPAm ゲル特有の現象であるのかを検証するために、PNIPAm ゲルと正反対の相図を有するポリアクリルアミド (PAAm) ゲルの調製温度依存性の研究を行っている。その結果、PAAm ゲルの調製温度が高くなるにつれて、構造不均一性が減少するという、PNIPAm ゲルとは逆の結果を得ている。すなわちゲルの構造制御のためには、ゲルを構成する高分子の性質及び調製温度などの調製条件が非常に重要である事を示している。また、強塩基下において PAAm の側鎖のアミド基が加水分解し、弱荷電性ゲルになり Donnan 効果の影響で膨潤する効果を考慮に入れ、ゲルの構造不均一性に対する影響について明らかにしている。

第三章では、第一章および第二章で示した高分子ゲルの調製条件に対する構造変化をより広い空間スケールで検証するために、数ナノメーターオーダー サイズの構造の知見が得られる小角中性子散乱測定法を用いて PNIPAm ゲルの構造解析を行っている。得られた散乱関数を、ゲルの構造記憶効果及び、排除体積効果を考慮に入れたラビン・パニコフ理論により解析することにより、高分子ゲルの架橋点間重合度や相互作用パラメーターを評価した。また高分子ゲルの臨界架橋密度の存在並びに、高分子ゲルの構造不均一性が空間スケール依存性を示すことを明らかにしている。

第四章では、第一章から第三章で明らかにしてきた高分子ゲルの微視的構造と高分子ゲルの物性との相関を検証するために、温度ジャンプに伴うゲルの膨潤・収縮挙動における構造不均一性の重要性について議論している。またその応用として、構造不均一性を制御したゲルに対して、

環境応答性の向上を実験及び理論的に検証している。すなわち、ゲル調製温度を臨界温度に近く設定することで、調製ゲル内のクラスター構造が増加し、高速に収縮応答するゲルが得られることを示している。

さらに第五章では、第一章から第三章において明らかにしてきたゲルの構造を、ゲルの形成過程を直接観察することでより明確になるとと考え、ゲル化点の決定とゲル化の機構について考察している。また天然高分子である球状蛋白質 (β -lactoglobulin) について、ゲル化ならびに凝集機構について検討し、特に調製時の pH に依存してゲル化の機構とネットワーク構造の分岐度が異なる事を明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、感熱性高分子ゲルの架橋構造および動力学に関するものであるが、光散乱法、中性子散乱法を駆使してゲルの構造解析を分子論的観点からの確実に行い、この種のゲルの特徴である刺激応答性と内部構造との関係を明確にしている。特にゲルが「構造凍結体」である事に着目して、観測された時の条件のみならず、ゲル試料「調製時」の温度や濃度といった条件の及ぼす効果に着目して、定量的な構造と物性の評価を行っている点、および、網目構造と刺激応答速度との相関関係について明らかにし、温度刺激に対するゲルの応答速度を大幅に高速化する事に成功した点は、申請者独自の発想を有効に展開しており、高く評価された。

温度刺激に伴うこの種のゲルの体積変化を利用して、薬物除法・送達システムやアクチュエーターなどの機能性材料を創出することが提案され、内外で盛んに開発が行われており、刺激応答速度を分子レベルから制御することは、ゲルの工業的な応用の観点からもきわめて重要である。

以下に示すように、申請者はすでに 3 編の論文（すべてレフリー制）を発表しており、また 2 編の論文が投稿中である。それらのうち 4 編において筆頭著者となっている。

- (1) M. Shibayama, S. Takata, and T. Norisuye, "Static Inhomogeneities and Dynamic Fluctuations of Temperature Sensitive Polymer Gels", *Physica A*, **249**, 245 - 252 (1998).
- (2) S. Takata, T. Norisuye, and M. Shibayama, "Preparation Temperature Dependence and Effects of Hydrolysis on Static Inhomogeneities of Poly(acrylamide) Gels", *Macromolecules*, **32**, 3989-3993 (1999).
- (3) S. Takata, T. Norisuye, and M. Shibayama, "Small-angle Neutron Scattering Study on Preparation Temperature Dependence of Thermosensitive Gels", submitted to *Macromolecules*.
- (4) S. Takata, K. Suzuki, T. Norisuye, and M. Shibayama, "Dependence of Shrinking Kinetics of Poly(N-isopropylacrylamide) Gels on Preparation Temperature", submitted to *polymer*.
- (5) S. Takata, T. Norisuye, N. Tanaka, and M. Shibayama, "Heat-Induced Gelation of β -Lactoglobulin. 1. Time-Resolved Dynamic Light Scattering", *Macromolecules*, **33**, 5470-5475 (2000).