

氏名(本籍)	すずきひろのり 鈴木 宏典 (京 都 府)
学位の種類	博 士 (農 学)
学位記番号	博 甲 第 2279 号
学位授与年月日	平成 12 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	農学研究科
学位論文題目	Volume Phase Transition of N-Isopropylacrylamide Gels with Ionic Groups (N-イソプロピルアクリルアミドからなるイオン性高分子ゲルの体積相転移)
主 査	筑波大学教授 工学博士 國府田 悦 男
副 査	筑波大学教授 工学博士 向 高 祐 邦
副 査	筑波大学教授 工学博士 松 村 正 利
副 査	筑波大学教授 農学博士 富 田 文 一 郎

論 文 の 内 容 の 要 旨

高分子ゲルは、架橋された高分子網目の間に多量の溶媒が保持された相状態をとるために、吸溶媒性に富んだソフトな材料物性を有し、食品や医薬品などの分野で数多く利用されてきた。さらに、1978年に、高分子ゲルの持つユニークな物性として、ゲルを取り囲む外部環境（例えば溶媒の組成）の僅かな変化に応答して可逆的に膨潤・収縮する現象（“ゲルの体積相転移”）が発見されると、高分子ゲルを機能性材料として利用しようとする試みが始まり、基礎・応用の両面から活発な研究が行われている。特に、僅かな温度変化によって熱体積相転移するN-イソプロピルアクリルアミド（NIPA）系高分子から成るゲルの研究は盛んで、架橋NIPA鎖に様々なイオン解離基が導入された高分子電解質ゲルは、機能性ゲルの分子設計を行うためのモデル系として頻繁に用いられている。

しかしながら、高分子電解質ゲルの体積相転移に関する分子機構は十分に解明されておらず、多くの研究は古典的なFlory理論を基本としている。特に、架橋鎖に固定されたイオン（固定イオン）の濃度がゲルの膨潤度や体積相転移に及ぼす効果は、ゲル相内の“対イオンによる浸透圧”の効果をもとに仮定して説明されている。この仮定を疑問視する研究例もあるが、今だに明確な結論が得られておらず、高分子電解質ゲルの体積相転移を理解する上で、今後の解明が待たれている。

本研究は、高分子電解質ゲルの体積相転移に関する分子機構を、実験科学的に解明することを主たる目的とした。そのために、架橋NIPA鎖に固定される解離基の分布とイオン化度が、体積相転移に与える影響に注目した。すなわち、ゲル相内の対イオンによる浸透圧がゲルの膨潤に重要な役割を演ずるならば、これらの効果は認められないと考えた。そこで、アニオン性界面活性剤の吸着によってイオン化させたNIPAゲルを調製し、膨潤度の温度依存性を詳しく調べるとともに、顕微分光光度法により固定イオンの分布を調べた。さらに、アクリル酸（AAc）を共重合したNIPAゲルを供試料として、電位差滴定法を用いてカルボキシル基のイオン化過程を調べ、膨潤度に及ぼすイオン化度の影響を温度の関数として検討した。なお、これらの実験では、1～0.5mm程度の大きさを持つバルク状ゲルと、直径が60nm程度のゲル微粒子が用いられた。前者の膨潤度は顕微鏡下での形体観察から決定され、後者に対しては動的光散乱法を用いた。研究結果の概要は以下の通りである。

(1) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（NaDBS）及びドデシル硫酸ナトリウム（SDS）は、NIPAゲルに吸着し、架橋高分子網目をイオン化することがわかった。さらにNaDBSの紫外吸収に着目して、ゲルに吸着した

NaDBS イオンの分布を顕微分光光度法によって調べた。その結果、吸着は水/ゲル界面から一定の厚みをもったゲル相内で起こり、吸着相の厚みはゲルの大きさに依存しないことを明らかにした (不均一吸着)。そこで、このゲルの熱体積相転移挙動を、均一な解離基分布をもつ NIPA-AAc 共重合体ゲルの場合と比較すると、明らかに異なることがわかり、固定イオンの分布に強く影響されることが明確となった。

(2) サブミクロンサイズの NIPA ゲル微粒子を合成し、NaDBS を吸着させてイオン化した。その結果、この微粒子は明らかに高分子電解質ゲルとして挙動するが、その粒径-温度曲線は NaDBS イオンがゲル相内に不均一に分布していることを示した。従って、ゲル微粒子においても、架橋網目に固定されたイオンの分布が体積相転移に強い影響を与えることが明らかとなった。

(3) カルボキシル基がゲル相内に均一に分布するゲル微粒子を合成し、ゲル内の COOH の解離特性を電位差滴定法によって調べた。さらに、その結果を同じ解離基密度を持つバルクゲル及び鎖状高分子 (NIPA-AAc 共重合体) の結果と比較すると、三者の解離特性は極めて類似していることがわかった。そこで、ゲル微粒子を用いて粒径-pH 曲線を調べると、イオン化度が 50% 程度では、架橋高分子鎖に固定された COO⁻ イオンに対する“対イオン固定効果”が顕著に現れ、イオン化によってゲルの収縮が認められた。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) 系架橋高分子鎖にイオン基が固定された高分子電解質ゲルの体積相転移挙動を詳細に調べ、その分子機構を明らかにすることを目的としている。熱体積相転移を起こす NIPA 系高分子電解質ゲルは、刺激応答材料 (ゲル) の分子設計を行なうためのモデル系として頻繁に使用され、体積相転移に関する研究も今迄に数多く行なわれて来た。これらの研究の大部分に於ては、架橋高分子鎖のイオン化に伴う体積相転移挙動の変化は、ゲル相内に発生する対イオンの浸透圧によって引き起こされると考えている (Flory 理論)。本論文の著者は、この仮説の妥当性を実験科学的に検討すべく、ゲル相内の固定イオンの分布がゲルの体積に与える効果に注目し、アニオン性界面活性剤が不均一に吸着する NIPA 系高分子電解質ゲルの熱体積相転移挙動を詳細に調べた。その結果、固定イオンの分布の違いによって、体積相転移挙動は明らかに異なることを実証し、対イオンの効果を仮定する Flory 理論が適応されないことを示唆した。さらに、架橋 NIPA 鎖に固定されたカルボキシル基を NaOH でイオン化する過程で、ゲルの体積変化を詳しく調べると、イオン化度が五割以上では対イオン固定が起こり、見掛けのイオン濃度は増加してもゲルは膨潤せず、逆に収縮する傾向を認めた。従って、後者の実験結果からも Flory 理論が妥当性に欠けると結論した。以上の知見は、NIPA 系高分子電解質ゲルの体積相転移機構を分子レベルの変化として明らかにしたものであり、体積相転移機能を持つ高分子ゲルの応用が期待される農学 (特にバイオテクノロジー) 分野に於て、極めて重要な知見を与えるものと判断できる。

よって、著者は博士 (農学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。