

氏 名	大 竹 勝 人
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	ヒドロゲルの相転移に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 斎藤正三郎
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤正三郎      東北大学教授 高橋 信次 東北大学教授 松田 実      東北大学教授 新井 邦夫

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

近年、高分子材料の使用目的の多様化と高付加価値化に伴い、これまでにない機能・物性を持った材料を目指した研究がなされるようになってきている。このような研究において最近注目を集めているものの一つに、高分子ゲルの体積相転移現象がある。体積相転移現象とは、連続的な外部環境の変化（温度、溶液組成など）がゲルの体積を不連続に大きく変化させる現象である。体積変化が条件によっては1000倍にも及ぶことがあるこの相転移現象を利用することにより、外部刺激に応答する機能的な素子を開発できる可能性があるが、そのためには体積相転移現象を支配する因子を明確にするとともに、相転移における動的過程を把握することが必要である。現在までのところ体積相転移現象が報告されているのは、水溶性高分子と水を含む溶媒から構成されるヒドロゲルに限られている。水は一般的な非極性有機溶媒とは大きく異なり、非常に相互作用が強い溶媒である。これは水の分子構造に起因する性質であり、水分子は水素結合やイオン-双極子相互作用により、電解質や極性有機物質の周囲に水和構造を形成する。また、非極性有機物質の場合には、溶質間に疎水性水和殻の形成に起因する、疎水性相互作用を誘起することが知られている。本研究では、このような水の特殊な性質に注目し、相転移に及ぼす水の影響を明確にすると共に、その特性を考慮した新しい相転移のモデルを提案し、相転移を支配する因子を明確とすることを目的とした。また相転移の動的過程の測定を行い、相転移の機構についての検討も併せて行った。

## 第2章 既往の研究

本章において相転移現象に関する既往の研究の紹介を行い、問題点を指摘すると共に本研究の位置づけを行った。

## 第3章 膨潤平衡の測定と相転移についての熱分析

本章第1節においては、本研究で使用した高分子試料（ゲル及び線状ポリマー）の合成法等について述べてある。

第2節においては、重合した種々のゲルを用いて相転移現象を測定し、ゲルを構成する高分子セグメントの疎水性と、共存する低分子の疎水性が相転移に及ぼす影響を考察した。その結果、水溶性高分子ゲルの相転移挙動は、水と共存する極性有機溶媒やゲルを構成する高分子セグメントの疎水性によって左右され、それが疎水性溶質が水中で水和殻を形成する能力に依存することが示唆された。また、疎水性相互作用を考えることで、高温収縮型及び凸型の相転移現象が定性的に説明できることを示した。

第3節では、第2節で得られた示唆より、疎水性相互作用が介在することによって相転移が吸熱反応で起こると予想されることが考えられることから、示差走査熱量計（DSC）を用いてゲルの相転移現象を測定した。また、架橋しない線状高分子の溶液の測定も併せて行い、ゲルの相転移と高分子のコイル-グロビュール転移の関係も検討した。測定においては参照試料（reference）を高分子成分を含まない溶媒のみとした。従って測定された転移熱は溶媒-溶媒間相互作用の寄与を含まない。実験の結果ゲルの相転移が吸熱反応であり、膨潤実験から得られた転移点とDSC測定の結果得られた転移点は良好に一致した。さらに、ゲルと架橋点を持たない線状高分子溶液の結果を比較検討した結果、両者は良好に一致し、線状高分子の溶液の挙動とゲルの相転移挙動が直接対応することが示された。そこで、各種の水溶性低分子及び電解質が共存する条件下で線状高分子の溶液の測定を行った。その結果、添加する低分子による転移点の変化が、低分子の水中における粘性B係数と対応することが示された。粘性B係数は溶質が水中で形成する水和殻の大きさを示す量であり、このことよりゲルの相転移は溶質（高分子セグメント、低分子共存溶質を含む）が形成する水和殻の大きさによって支配されていることが明らかとなった。また、親水性ゲルよりも疎水性ゲルの方が、溶媒中に添加される低分子の存在に敏感であり、それが水との相互作用の機構の違い、すなわち直接的な親水性相互作用による水和殻の形成と間接的な相互作用による疎水性水和殻の形成、に起因することを示した。

## 第4章 相転移現象に対する新しいモデル

ゲルの相転移挙動の定性的な説明は、Tanakaらの理論によりある程度可能である。しかしこの理論は無熱溶液論に準じたFlory-Hugginsの理論を基にしているため、第3章で示したような強い相互作用が関係する場合、特に水の特異性が顕著に現れる温度依存性に対する説明が困難であるという欠点を持つ。そこで、疎水性相互作用の温度依存性を考慮した新しい相転移のモデルを提案し、その妥当性を検討した。モデルの構築にあたっては、疎水性の強いモノマーからなる荷電ゲル

を対象とした。

理論モデルの導出にあたっては、基本的には格子模型を用い、疎水性相互作用を除く全ての相互作用は高分子セグメント濃度のビリアル展開で与えられると考えた。また、疎水性相互作用の温度依存性には、Nemethy の相関式を用い、疎水性会合したセグメントは疑似的な架橋点と見なすことができるものとした。膨潤平衡に関与するゲル系の自由エネルギーの理論式は、架橋点間をつなぐポリマー鎖の伸張に起因する弾性自由エネルギー項、疎水性相互作用を除いた系内に存在する全ての相互作用エネルギー項、疎水性相互作用項、及び解離した対イオンによるドナンポテンシャルエネルギー項の4項に分けて導出した。以下に導出した理論式を示す。

弾性エネルギー項

$$\Delta F_{\text{elas}} = \frac{3n}{2} k T \ln \frac{(1 + \alpha \lambda)^{1+\alpha\lambda} (1 - \alpha \lambda)^{1-\alpha\lambda}}{(1 + \lambda)^{1+\lambda} (1 - \lambda)^{1-\lambda}} - \frac{3}{2} k T N_{\text{sc}} \ln \alpha \quad (1)$$

疎水性相互作用を含まない相互作用エネルギー項

$$\Delta F_{\text{int}} = k T (B(T) (\phi - \phi_\theta) + C(T) (\phi^2 - \phi_\theta^2)) \quad (2)$$

$$\text{但し } B(T) = B_0 \left( \frac{T - T_\theta}{T_\theta} \right) = B_0 (T_r - 1)$$

$$C(T) = C_0 \left( \frac{T - T_\theta}{T_\theta} \right) + C_1 = C_0 (T_r - 1) + C_1$$

Donnan ポテンシャルに起因する項

$$\frac{\Delta F_{\text{ion}}}{k T} = -f m \ln (N_s + m) \quad (3)$$

疎水性相互作用項

$$\frac{\Delta F_{\text{bond}}}{k T} = N_b \cdot \frac{(C_a + C_b T + C_c T^2) p}{R T} \quad (4)$$

ここで、 $\alpha$  は疎水性の疑似架橋により生成する短い鎖の膨張因子 (expansion factor) であり、 $n$  は元々の高分子鎖を構成するセグメント数である。 $\lambda$  は、高分子鎖の、ある任意の広がり状態の自乗平均末端間距離と、完全伸びきり長さの比であり、初期状態を表すパラメーターである。また、 $N_{\text{sc}}$  は短い鎖の数、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。(1)式中右辺第一項は孤立した自由な高分子鎖の弾性エネルギーであり、第二項は架橋点の存在を考慮した補正項である。また  $\phi$  は高分子の濃度、 $\phi_\theta$  は  $\theta$  状態での  $\phi$  であり、 $B(T)$ 、 $C(T)$  は各々第2、第3ビリアル係数、 $f$  は高分子鎖を構成するモノマー中の解離基の割合を表す。 $N_s$  は高分子鎖の広がり体積中の溶媒格子の数で

あり、 $N_b$ は結合点の数、 $C_a$ 、 $C_b$ 、 $C_c$ は物質固有の定数、 $P$ は高分子セグメントのアスペクト比である。

得られた理論式の妥当性を検討するために、まず疎水性相互作用項を含まない場合の計算を行い、従来の理論と比較した。その結果、本モデルから導いた式は、従来から提案されている式と同等の結果を与えることがわかった。そこで次に非イオン性のゲルを対象に、疎水性相互作用を考慮して計算を行ったところ、従来は説明が困難であった高温収縮型相転移が、説明可能であることがわかった。またイオンゲルを対象として行った計算では、従来の理論では説明できない凸型の相転移が説明できる可能性が示された。

## 第5章 相転移に伴う動的過程の測定

実際にゲルの相転移現象を応用したシステムの開発を考えた場合、ゲルの平衡的な振舞いと共に動的な挙動が大きな問題となることが予想されるが、相転移の過程におけるゲル中の高分子セグメントの振舞いを追跡して解析した例はない。本章では、高温収縮型のゲルの相転移の動的過程を光散乱法によって測定することを試みた。また、同時に高温析出型の線状高分子の溶液に対しても同様な測定を行い、ゲルの結果と比較検討した。その結果、ゲルの相転移現象の初期過程はCahn-Hilliardの理論によって解析することができることが示された。このことは、従来から言われているようにゲルの体積相転移現象が一次の相転移現象であることを明らかにすると共に、熱力学的に重要なスピノーダル温度及び高分子鎖の拡散係数が本法により測定できることを示したものである。また、線状高分子の水溶液の相転移においても同様な結果が得られたことから、第3章で示したように、ゲルの相転移はゲルを構成する高分子鎖が溶液中で示す挙動と対応することが明らかとなった。さらに、ゲルの拡散係数は線状高分子の $1/10$ 程度であり、ゲル内の架橋点が高分子鎖の運動を抑制していることを示した。

## 第6章 総括

本研究を通して得られた結果を総括し、今後の研究課題について述べている。

## 審査結果の要旨

近年高分子材料の使用目的の多様化、高付加価値化に伴い、これまでになかった機能・物性を持った新材料の研究がなされるようになってきている。このような研究において注目されているものの一つにヒドロゲルの体積相転移現象があり、刺激応答性の素子として様々な応用が提案されている。このため相転移現象を支配する因子を明確に把握することがきわめて重要な問題となっている。現在までに相転移現象の存在が報告されているのは、すべて水溶性高分子ゲル系に限られており、溶媒としての水の重要性が示唆されるが、それについて考察された例はない。本論文は水と高分子ゲルの相互作用の観点から相転移現象を支配する因子を明確にするとともに、相転移現象の動的過程を初めて直接測定し、その機構を明確としたものであり、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的を明確にしている。

第2章は本研究に関連する既往の研究について述べ、問題点を明確にしている。

第3章では、ヒドロゲルの相転移に対する高分子ゲルの疎水性と、溶媒として用いる水と極性有機溶媒の混合溶液の疎水性の効果についての実験結果を述べている。その結果相転移が、ゲルを構成する高分子セグメントや、共存する低分子（アルコール等）の疎水性によって大きく影響されることを示し、特に疎水性ゲルの場合にその影響が顕著に現れることを示した。そして、水と疎水性溶質の相互作用に対する考察から、相転移は溶質近傍における水和殻形成の度合によって支配されていると結論している。また、その過程においてヒドロゲルの相転移現象を調べる新しい手法として、示差走査熱量計による測定を提案している。

第4章では、第3章で得られた結果に基づき、これまでまったく考慮されていなかった疎水性相互作用を考慮した、相転移に対する新しいモデルを提案している。モデルより導出される式を用いた数値計算の結果、これまでは理論的に説明できなかった高温収縮型及び凸型の相転移現象が、本モデルにより説明できることを示している。この結果は、実験的検討で得られた結論を支持するものである。

第5章では、相転移の動的側面に注目し、相転移現象の動的過程を光散乱法を用いて解析している。その結果、相転移の初期眼帯においては、スピノーダル分解の理論が適用可能であることを示している。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、ヒドロゲルの相転移現象を平衡的な側面と動的な側面の両面から解析し、相転移現象の基本的な特性に対する重要な知見を得たものであり、ゲルの材料設計に対して寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。