

氏名	おかだゆきのり 岡田幸典
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2818号
学位授与の日付	平成19年3月23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	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Theoretical Study of Phase Separation and Thermoreversible Gelation in Aqueous Solutions of Temperature-Sensitive Polymers (感熱性高分子水溶液における相分離と熱可逆ゲル化に関する理論的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 田中文彦 教授 吉崎武尚 教授 瀧川敏算

### 論文内容の要旨

本論文は、水溶性高分子ならびに疎水化水溶性高分子(会合高分子)に見られる水和、相分離、熱可逆ゲル化の諸現象に関して統計熱力学的な理論解析を行い、汎用高分子であるポリエチレンオキシド(PEO)、感熱性高分子であるポリイソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)についての既知の実験結果と比較検討して得られた知見、ならびに未解明の溶液物性に関して行った理論予測をまとめたもので、以下の6章からなっている。

第1章は序論であり、水溶性高分子に関する研究の現状と問題点、未解決の課題について述べ、本研究の意義と位置づけを述べている。

第2章では、PEO、PNIPAMホモポリマー水溶液に見られる下限臨界相溶点(LCST)を有する相分離現象、ならびに温度変化に伴うコンホメーション転移についての実験的知見をまとめ、それらを統一的に説明する分子論を展開した。高分子の水和様式には独立な水和と相関のある水和があることを指摘し、独立な水和の場合には下限臨界相分離や、ループ型、砂時計型の相分離領域が出現し、それらが高分子の分子量に敏感に依存することを証明した。また、束縛水の間に正の相関(協同性)がある場合には連鎖状の結合水領域が鎖上に形成され、昇温脱水和による鋭いコイル・グロビュール転移がみられ、下限臨界型相分離曲線は高濃度まで分子量に依存せず、ほぼ一定の温度に留まることを示した。PNIPAMのシャープな感熱性はこのような水和の協同性に由来することを指摘し、近年多くの研究グループで得られてきた相分離に関する実験結果を統一的に説明することに成功している。

第3章では、PEOやPNIPAMの両末端をアルキル鎖で疎水化したテレケリック会合高分子の、末端会合と主鎖水和の共存現象の研究結果を報告している。末端鎖の疎水性会合により、希薄領域では単鎖ループの凝集したフラワーミセルが形成され、準希薄領域ではフラワーを結合するブリッジ鎖によりゲル化する。このようなゲル化挙動は主鎖水和の協同性により大きく影響を受ける。本章では高分子水溶液理論とゲル化の反応論を統合する新しい理論により、末端鎖の疎水凝集による熱可逆ゾル・ゲル転移現象と、それにより誘起されたLCST曇点の降下量に関して定量的な解析を行った。通常は分子量とともに相分離領域が拡大されるが、テレケリック鎖の場合には依存性が逆転することが判明した。このような逆性の分子量効果は末端会合による平均分子量の増大が低分子量の高分子の方が勝るため、その傾向は最近の実験結果で確認されている。

第4章では、水溶液中の可逆反応系として、多官能性分子の重縮合によって誘起される相分離とゲル化との干渉現象を取り上げ、離脱水分子の蒸気圧制御によるゾル・ゲル転換の原理を研究している。TEOSやTMOSのゾル・ゲル転換は通常開放系か密閉系での反応により研究されているが、本論文ではその両者を結ぶより広い反応系として水蒸気の蒸気圧をコントロールする方法を提案している。圧力制御系では反応溶液の物理化学的な解析により、系をゲル化点に保ったり、相分離を避けながらゲル化点に至る条件を見出すことができる。このような反応溶液は、水と高分子の混合エンタルピーと反応エンタルピーの相対的な大きさにより強い反応系と弱い反応系に分類することができ、特に、反応エンタルピーが混合エンタ

ルピーに比べて小さい弱い反応系では加圧により再帰ゾル相が出現することが予測された。

第5章では、会合性ならびに反応性溶液の時間変化を運動論的な視点から解析し、反応経路を明示する相図（時間変化相図）を構築している。多官能性分子の縮合反応は一般には（ゲル化）反応項と拡散項を有する運動方程式で記述できるが、本研究では時間発展が化学反応によってコントロールされるような反応律速過程を取り上げ、瞬時平衡の仮定のもとに任意の初期条件からの時間発展を表す経路を、モノマー、ポリマー、溶媒の3成分三角相図上で表現している。これにより、与えられた初期条件からゲル化点に至るまでのゲル化時間  $t_g$  が理論的に予測できるようになった。TEOS 密閉系反応に関する  $t_g$  の実験結果と比較検討している。また、ゲル化時間が最小になるような初期混合組成が存在することを示した。

第6章では、以上の結果を水溶性高分子の統合的理論解析法の立場からまとめ、未解明の問題に適用する場合の将来的な展望を述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、水溶性高分子ならびに疎水化水溶性高分子に見られる水和、相分離、熱可逆ゲル化の諸現象に関して統計熱力学的な理論解析を行い、汎用高分子であるポリエチレンオキシド（PEO）、感熱性高分子であるポリイソプロピルアクリルアミド（PNIPAM）についての実験結果と比較検討し未解明の溶液物性に関して理論予測を行ったもので、得られた主な結果は以下の通りである。

1. 高分子の水和様式には独立水和と協同水和があることを指摘し、PEOは前者に、PNIPAMは後者に属することを検証した。独立水和の場合には下限臨界相溶点（LCST）を有する相分離現象や、ループ型の相分離領域が観測され、相溶性は分子量に敏感に依存する。協同性（正の相関）がある場合には、連鎖状の結合水領域が鎖に沿って形成され、昇温脱水和による鋭いコイル・グロビュール転移がみられ、相分離曲線は高濃度まで分子量に依存せず、ほぼ一定の温度に留まる。PNIPAMの感熱性はこのような水和の協同性に由来することを指摘した。
2. PEOやPNIPAMの両末端をアルキル鎖で疎水化したテレケリック会合高分子の末端会合と主鎖水和の共存現象について、高分子水溶液理論とゲル化の反応論を統合する新しい会合溶液理論により、相図を導出した。末端鎖の疎水凝集によるゾル・ゲル転移（低温ゲル）の特性解析と、ゲル化により誘起されたLCST曇点曲線の降下に関して定量的な解析を行った。ゲル化と相分離が強く干渉しあい、相分離傾向の分子量依存性が通常の高分子溶液とは逆転することが分かった。
3. 水溶液中の可逆反応系として、多官能性分子の重縮合によって誘起される相分離とゲル化との干渉現象を取り上げ、離脱水分子の蒸気圧制御によるゾル・ゲル転換の原理を研究した。弱い反応系（反応エンタルピーが混合エンタルピーに比べて小さい場合）では加圧により再帰ゾル相が出現することが予測された。
4. 会合性ならびに反応性溶液の時間変化を運動論的な視点から解析し、反応経路を明示する相図（時間変化相図）を構築した。

以上、本論文は高分子水溶液の相分離とゲル化に関する基礎的な知見を与え、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。