

(論文内容の要旨)

ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA)の水溶液は、体温近辺で相分離する下限臨界点型溶液であり、曇点から決定される共存曲線が特異な挙動を示すこと、また環境応答性機能材料としての応用が期待されることから、多くの研究者の興味をひいてきた。しかし、報告されている実験データに再現性がなく、この系の挙動を理解し、応用に向けた基礎を確立するためには、系統的かつ広範なデータ収集と緻密な解析が望まれている。本論文は、それを目的として行われた、種々の PNIPA 試料の分子特性解析とそれらの水溶液の曇点に関する実験的研究の成果をまとめたものであり、五つの章からなっている。

序論である第 1 章では、まず、PNIPA 水溶液の相挙動に関する実験的および理論的研究の現状を概観し、同水溶液の曇点から決定される共存曲線が特異な挙動を示し、報告されている実験データに再現性がないことから、より広範なデータの収集と詳細な検討の必要性を指摘している。続いて、重合条件の違いに起因する枝分かれ構造の可能性とその解析方法を挙げ、直鎖試料の調製方法に関する注意点を述べた上で、本研究の目的と位置付けを明らかにするとともに、本論文の構成について述べている。

第 2 章では、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤としたラジカル重合法を用い、4 種類の溶媒(メタノール、*tert*-ブタノール、ベンゼン、1,4-ジオキサン)中で合成した PNIPA 試料を用いて、それらの水溶液の曇点を調べている。¹H NMR により、試料の立体規則度を表すラセモ分率 f_r を決定し、 f_r が重合溶媒に依存しないことを確認した上で、重量分率が 0.5 から 10 wt%の濃度範囲において、各 PNIPA 試料の水溶液の曇点を精密に決定している。試料の f_r が等しくても、試料合成に用いた溶媒によって曇点異なることを初めて明らかにし、文献データに見られる不一致が、実験者による測定手法の違いや試料の立体規則度の違いではなく、試料の構造の違いによることを結論している。

前章の結果を受け、第 3 章では、*tert*-ブタノール中でラジカル重合した PNIPA 試料—T 試料とベンゼン中でラジカル重合した試料—B 試料を広範な分子量領域にわたって調製し、これら 2 種類の試料のメタノール中における稀薄溶液物性を詳細に調べ、それらの 1 次構造の違いを検討している。具体的には、メタノール中 25.0 °C における静的光散乱実験から平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ と第 2 ビリアル係数 A_2 を、また粘

度実験から固有粘度 $[\eta]$ を決定し、メタノール稀薄溶液中におけるPNIPA鎖の平均的広がりを検討している。T試料の方がB試料より広がりが大きく、両者の違いが分子量の増大とともに大きくなることを明らかにし、それが分枝構造によるものであると結論している。一般に、AIBNを開始剤とするラジカル重合では連鎖移動反応により分枝構造ができる可能性が指摘されているが、その分枝構造が重合溶媒に依存し、さらに、分枝点の数とともに増加する疎水性末端基数の違いが曇点に影響すると推測している。

第4章では、開始剤にジフェニルメチルカリウムを用いたリビングアニオン重合法によって直鎖構造を有するPNIPA試料(L試料)を合成し、T、B両試料との比較検討を行っている。まず、メタノール中25.0°Cにおける A_2 および $[\eta]$ を排除体積を考慮したKratky—Porodみみず鎖モデルに基づいて解析し、メタノール稀薄溶液中におけるL試料が剛直性パラメータ $\lambda^{-1}=18 \text{ \AA}$ の屈曲性直鎖高分子であることを確認した上で、重量分率が0.5から10 wt%の範囲において、L試料の水溶液の曇点を決定している。重量平均分子量 M_w が 7.23×10^4 から 5.47×10^3 へと減少するのに伴い、曇点が33°Cから18°Cへと著しく低下し、熱力学理論の予測とは逆になることを明らかにし、L試料の開始末端基の疎水性が大きいことがその原因であると推測している。また、曇点の決定のために測定した透過光強度の変化が非常に緩やかであることを指摘している。

第5章では、まず、前章で指摘した透過光強度の挙動の異常性をより詳しく調べるために、液—液相分離する典型的な系であるアタクチックポリスチレン(a-PS)のシクロヘキサン溶液と、L試料の水溶液とについて、曇点近辺における特別な温度変化様式の下で透過光強度の変化を追跡し、詳細に比較検討している。PNIPA水溶液では、溶液が濁り始めても自発的に巨視的な相分離が進行せず、中間的な平衡状態に留まることを示し、PNIPA水溶液の場合、曇点曲線が共存曲線に対応しないという重要な結論を導いている。さらに、L試料とT試料の水溶液について静的ならびに動的な光散乱測定を行い、透過光強度測定からは透明な均一溶液としか見做されない低温領域においても、微細な会合体が形成されていることを明らかにし、詳細な解析により、会合体の数、大きさ、ならびに会合体中の密度分布が末端基の種類と1次構造に依存することを結論している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ラジカルおよびリビングアニオン重合法で合成した種々のポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA)試料の特性解析とその水溶液の曇点に関して行った系統的な実験の結果に基づいて、PNIPA水溶液が示す特異な相挙動の原因について分子論的に考察した結果をまとめたものであり、主な成果は以下の通りである。

1. アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤とし、4種類の溶媒(メタノール、*tert*-ブタノール、ベンゼン、1,4-ジオキサン)中でラジカル重合によって4種類のPNIPA試料を調製し、試料の立体規則度がほぼ等しいにも関わらず、それらの水溶液の曇点の実験誤差を越えて異なることを明らかにし、過去の文献データに見られる不一致が試料の構造の違いによることを示した。
2. 2種類の溶媒(*tert*-ブタノール、ベンゼン)中で、AIBNを開始剤としてラジカル重合した2種類のPNIPA試料のメタノール中25.0 °Cにおける平均二乗回転半径と第2ビリアル係数、固有粘度の解析から、メタノール稀薄溶液中における二つの試料の平均的広がり異なり、それが試料の1次構造の違い、すなわち分枝構造に起因することを明らかにした。
3. 開始剤にジフェニルメチルカリウムを用いたリビングアニオン重合によって直鎖構造を有するPNIPA試料を合成し、その特性解析と曇点測定を行い、疎水性開始末端基の影響により、曇点曲線の分子量依存性が熱力学理論の予測とは逆になることを示した。
4. 曇点近辺における透過光強度の詳細な追跡と、静的ならびに動的光散乱実験を行い、曇点において水溶液が濁り始めるのは、巨視的な相分離によるものでなく、水溶液中で会合体が形成されるためであることを初めて明らかにした。

以上、要するに本論文は、PNIPA水溶液の曇点が相分離に対応するものではなく、水溶液中での会合体の形成に対応しており、高分子の末端基と1次構造に大きく依存するという、水溶液の熱力学的理解に必須の基本的知見を与えるとともに、広く非イオン性高分子水溶液を取り扱う際に有用な指針を与えるものであり、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21年2月23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。