

京都大学	博士（工学）	氏名	小島 広之
論文題目	Statistical-Mechanical Study of Phase Transitions of Thermosensitive Polymer Gels in Water and Mixed Solvents of Water/Methanol (水及び水/メタノール混合溶媒中における感熱高分子ゲルの相転移に関する統計力学的研究)		
(論文内容の要旨) ポリ(<i>N</i>-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) からなる化学架橋ゲルは、水中において温度上昇に伴い 32℃ 付近を境に膨潤状態から収縮状態へと急激な体積変化（体積相転移）を示すこと、また水/メタノール混合溶媒中においては、メタノール組成増加に伴い再帰的な体積相転移を示すことが知られており、その環境応答性を活かした新規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、これらの分子論的起源については未解明な部分が多く、個別の現象に対する研究は数多く報告されているものの、統一的な分子論的視点から考察した理論研究は数少ない。感熱高分子ゲルの体積相転移現象に関する理論的基盤を確立するためには、これらの分子論的機構を統一的に記述できる理論モデルの構築及び詳細な解析が望まれている。 本論文は、感熱水溶性高分子である PNIPAM からなる化学架橋ゲルの示す以下の現象 (I) 純水中における高温凝縮型の体積相転移 (II) 水/メタノール混合溶媒中における再帰的体積相転移 (III) 混合溶媒中における膨潤挙動の温度依存性と選択的溶媒吸収・溶媒吸着 の分子論的起源の解明を目指した理論研究をまとめたものであり、5つの章からなっている。 第1章の序論では、これまで行われてきた架橋 PNIPAM ゲルの体積相転移に関する実験及び理論研究を概説し、分子論的視点に基づく理論研究の必要性を述べている。その中でフローリー・ハギンスの高分子溶液理論に立脚した成分間の会合を考慮した理論（会合溶液理論）に基づく感熱高分子水溶液の相図研究について触れ、PNIPAM 水溶液の感熱性の起源であると考えられる「協同水和」という概念を説明するとともに、この「協同水和」を考慮した会合溶液理論に基づく感熱高分子水溶液の理論（協同水和理論）を用いて相図の導出を行っている。感熱高分子水溶液及びゲルについての関連分野の研究を概説し、未解明問題を指摘した上で、本論文の目的と位置付け及び構成について述べている。 第2章では、架橋 PNIPAM ゲルの水中における高温凝縮型の体積相転移現象の分子論的機構について考察している。この熱誘起体積相転移においても「協同水和」が鍵となると考え、従来のゲルの膨潤理論に「協同水和」を考慮した水和自由エネルギーを導入し、感熱高分子ゲルの膨潤理論を構築している。ゲルへの溶媒の浸透に関する平衡条件、及び高分子鎖と溶媒分子間の会合（水和）の平衡条件より、平衡膨潤状態におけるゲルの膨潤比、体積弾性率、高分子鎖（部分鎖）の水和率、及びスピノーダル線を計算し、協同性の膨潤挙動への効果を系統的に調べ、強い協同性により不連続な体積変化が現れることを示している。また、水中における架橋 PNIPAM ゲルの膨潤実験の結果と理論計算の結果が良好に一致することを示し、現象論的な取扱いにおける有			

京都大学	博士（工学）	氏名	小島 広之
効相互作用パラメータの分子論的な解釈を与えている。さらに、一軸伸長下におけるゲルの膨潤比、体積弾性率、ポアソン比、部分鎖の水和率の温度依存性、及び伸長による体積相転移温度の上昇についての理論解析を行い、理論計算の結果と実験結果の比較検討を行っている。 第3章では、架橋 PNIPAM ゲルの水/メタノール混合溶媒中における再帰的体積相転移現象の分子論的機構について考察している。水/メタノール混合溶媒中における PNIPAM 鎖の溶媒組成変化に伴う再帰的コイル・グロビュール転移を説明するために提案された2種類の溶媒と高分子間の水素結合の競合という概念を、水/メタノール混合溶媒中における架橋 PNIPAM ゲルに適用し、前章で構築した理論を拡張することにより、溶媒と高分子間の水素結合の競合を考慮した2成分混合溶媒中における感熱高分子ゲルの膨潤理論を構築している。ゲルへの溶媒の浸透に関する平衡条件、及び溶媒分子と高分子間の水素結合に関する平衡条件により、平衡膨潤状態を計算している。純水及び純メタノール中における化学架橋 PNIPAM ゲルの膨潤挙動の温度依存性に関する実験結果と理論計算の結果の比較から、溶媒分子と高分子間の相互作用パラメータ、及びゲルに関する理論パラメータを見積り、水/メタノール混合溶媒中における不連続転移を伴う再帰的な膨潤挙動を再現することに成功している。さらに、この膨潤挙動を、高分子と溶媒分子の水素結合率に関する理論結果と比較することにより、水/メタノール混合溶媒中における架橋 PNIPAM ゲルの再帰的体積相転移の主要因が溶媒分子と高分子間の水素結合の競合であることを理論的に示している。また、メタノール分子と高分子間の水素結合の強さ及びその協同性の強さの膨潤挙動への効果を理論的に解析し、高分子鎖へのメタノール分子の吸着が高分子の脱水和及び転移の鈍化を引き起こすことを示している。さらに、架橋 PNIPAM ゲルは収縮状態においてメタノールを選択的に吸収することを理論的に示している。 第4章では、実験的に確認されている水/アルコール混合溶媒中における架橋 PNIPAM ゲルの選択的アルコール吸収と、PNIPAM/水/メタノール系の電子スピン共鳴法による解析から示唆されている PNIPAM 鎖へのメタノール選択吸着に焦点を絞り、その分子論的機構について考察している。前章において構築した混合溶媒中における感熱高分子ゲルの膨潤理論を、水/メタノール混合溶媒中における PNIPAM ミクロゲルに適用し、様々な溶媒組成におけるミクロゲルの流体力学的半径の温度依存性の実験結果と理論計算の結果を比較している。これらの良好な一致を確認した上でゲルの選択的溶媒吸収及び高分子鎖の選択的溶媒吸着に関する理論的予測を行っている。その結果、低温領域における膨潤状態では、ゲルは水を選択的に吸収するとともに高分子鎖は水分子を選択的に吸着し、高温領域における収縮状態では、メタノールが選択的に吸収及び吸着することを示している。しかし、転移点近傍においては、ゲルは水を選択的に吸収するが高分子鎖はメタノール分子を選択的に吸着するという理論的予測を得ている。 第5章は結論であり、本論文で得られた成果の要約を述べている。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、感熱高分子ゲル対して構築した膨潤理論による体積相転移現象の解析、及び理論結果とポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) からなる化学架橋ゲルの実験結果との比較により得られた知見に基づいて、水及び水/メタノール混合溶媒中における架橋 PNIPAM ゲルの示す体積相転移現象の分子論的起源について考察した結果をまとめたものであり、主な成果は次のとおりである。

1. 純水中における高温凝縮型の体積相転移

PNIPAM 水溶液の相図研究において提案された PNIPAM 鎖への「協同水和」という概念を用いて、従来の膨潤理論に「協同水和」による自由エネルギーを導入し、感熱高分子ゲルの膨潤理論を構築した。導入した水和の協同性パラメータとゲルの膨潤挙動の関係を数値計算により系統的に調べ、協同性パラメータがある閾値を超えるとゲルの体積相転移が出現することを示した。また、従来の膨潤理論に基づいた現象論的な取扱いにおける有効相互作用パラメータの分子論的解釈を「協同水和」という観点から示した。

2. 水/メタノール混合溶媒中における溶媒誘起再帰的体積相転移

水/メタノール混合溶媒中における PNIPAM 鎖の再帰的なコイル・グロビュール転移を説明するために提案された溶媒分子と高分子間の水素結合の競合という概念を水/メタノール混合溶媒中における架橋 PNIPAM ゲルに適用し、混合溶媒中におけるゲルの膨潤理論を構築した。平衡膨潤状態を数値計算により解析し、不連続転移を伴う再帰的な膨潤挙動を再現することに成功した。また、ゲルの選択的メタノール吸収を理論的に示した。

3. 混合溶媒中における膨潤挙動の温度依存性と選択的溶媒吸収及び溶媒吸着

水/アルコール混合溶媒中における架橋 PNIPAM ゲルのゲル内外での溶媒組成の差異(ゲルの選択的溶媒吸収)に着目し、前章で構築した理論を用いて水/メタノール混合溶媒中における PNIPAM ミクロゲルの膨潤実験の結果を解析し、ゲルの選択的溶媒吸収及び高分子鎖の選択的溶媒吸着を理論的に計算した。その結果、転移温度近傍においてゲルが選択的に水を吸収するとともに、高分子鎖はメタノール分子を選択的に吸着するという理論的予測を得た。また、高分子鎖のメタノール吸着による脱水和の誘起と体積相転移温度の降下に関する分子論的解釈を示した。

以上、本論文は、水及び水/メタノール混合溶媒中における架橋 PNIPAM ゲルの示す体積相転移現象に対して構築した感熱高分子ゲルの膨潤理論による分子論的考察と、実験結果との比較により得られた選択的溶媒吸収・吸着に関する理論的予測を示しており、ゲルの体積相転移の分子論的理解に必須の基礎的知見を与えるとともに、広く感熱高分子ゲルの膨潤を取り扱う際に有用な指針を与えるものであり、学術上、実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 25 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。