

氏 名	みや た たつ ひこ 宮 田 竜 彦
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2173 号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 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 化 学 工 学 専 攻
学位論文題目	荷電ハイドロゲル中での荷電溶質分子の並進拡散に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 谷 垣 昌 敬 教授 東 谷 公 教授 田 門 肇

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は荷電ハイドロゲル中での荷電溶質分子の並進拡散係数の実測および予測的評価を行い、荷電ハイドロゲル荷電溶質分子間の静電引力相互作用が拡散係数に及ぼす影響を明らかにするとともに静電引力相互作用による拡散係数制御の可能性を検討した成果についてまとめたものであり、6章から成っている。

第1章は序論であり、荷電ハイドロゲルの応用例を紹介し、ゲル中での物質移動が重要な因子となる場合が多い点を指摘して、荷電ハイドロゲル中での物質移動に関する既往の研究についてまとめている。

第2章では対イオンとしてサリチル酸イオンを含む界面活性剤臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) 水溶液 (CTAB ゲル) の中に分散したポリスチレンラテックス微粒子 (PSL 微粒子) の拡散挙動を動的光散乱法により測定している。水中に PSL 微粒子を分散させた試料から得られる散乱電場自己相関関数は単一の緩和速度を有する指数関数で記述されるのに対し、CTAB ゲル中に PSL 微粒子を分散させた試料からは multimodal な緩和挙動が得られ、相関時間の増大にともない緩和速度は減少する。最も小さい相関時間領域で求まる拡散係数は溶媒である水の粘度で決まり、CTAB ゲルのバルク粘度や平均網目サイズには依存しない。相関時間が大きくなると網目構造との相互作用が PSL 微粒子の並進移動速度に影響を及ぼすようになり、並進移動速度は低下する。これらの結果により、CTAB ゲル中に含まれる水が PSL 微粒子の並進ブラウン運動の起源を与える媒体として作用することを明らかとしている。

第3章では2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) とアクリル酸 (AAc) を共重合させたハイドロゲル中でのリゾチーム分子の拡散係数をゲル膜透過速度より評価している。中性条件下では、ゲルは AAc の電離により負の固定電荷を有し、リゾチームは正の電荷を有する。緩衝溶液を用いて中性条件下での測定を行い、拡散係数に及ぼす静電引力相互作用の影響を検討している。AAc の濃度増大によるゲルの電荷密度の増加が、ゲル中でのリゾチームの拡散係数を低下させることを明らかとしている。

第4章では荷電ハイドロゲル中での荷電溶質分子 (トレーサー粒子) の自己拡散のブラウン動力学シミュレーションを行い、荷電ハイドロゲルの網目サイズがゲル中での自己拡散係数に及ぼす影響を検討している。荷電ハイドロゲルのモデルとして荷電立方格子状網目構造を用い、荷電ハイドロゲル-トレーサー粒子間に剛体的立体障害相互作用およびクーロン引力相互作用を与えた。クーロン引力相互作用がトレーサー粒子の自己拡散係数に及ぼす影響は、粒子径と比較して網目サイズが十分大きいとき、および粒子径と網目サイズが非常に近い値をとるときに顕著であることを示している。前者では立方格子上の各荷電点周りでのトレーサー粒子の滞留時間増加が自己拡散係数低下の支配要因であり、後者では互いに隣接する立方格子の境界に存在するポテンシャルエネルギー障壁が立方格子内でのトレーサー粒子の滞留時間を増加させることが支配的であることを明らかとしている。

第5章では荷電ハイドロゲル中での荷電溶質分子 (トレーサー粒子) の自己拡散のブラウン動力学シミュレーションを行い、荷電ハイドロゲルの電荷密度および溶媒中の電解質濃度がゲル中での自己拡散係数に及ぼす影響を検討している。荷電

ハイドロゲルのモデルとして荷電立方格子状網目構造を用い、荷電ハイドロゲル-トレーサー粒子間に剛体的立体障害相互作用および溶媒中の電解質による遮へい効果を考慮した静電引力相互作用を与えた。荷電ハイドロゲルの網目サイズがトレーサー粒子サイズよりも十分大きく、トレーサー粒子の自己拡散係数への荷電ハイドロゲル-トレーサー粒子間の立体障害相互作用の影響が無視できるときでもゲルの電荷密度の増大に伴いゲル中での自己拡散係数は大幅に低下する。これは第3章に示された実測結果と定性的に一致する。また溶媒中の電解質濃度の増加に伴い静電引力相互作用の影響は減少し、非荷電ハイドロゲル中の挙動に漸近する。これらの結果から、ハイドロゲル中での荷電粒子の自己拡散係数を制御する方法としてハイドロゲルへのイオン性官能基の導入が有効であることを指摘している。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約し、今後の課題について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は荷電ハイドロゲル中での荷電溶質分子の拡散係数の実測値から拡散係数に及ぼすゲル-溶質分子間の静電引力相互作用の影響を検討し、同時に荷電ハイドロゲル中での荷電溶質分子の拡散係数の予測を試みたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 界面活性剤臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) ゲル中に含まれる溶媒 (水) が同ゲル中でのポリスチレンラテックス微粒子の並進ブラウン運動の起源を与える媒体として作用することを動的散乱測定結果より示した。
2. 負の固定電荷を有する 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)-アクリル酸 (AAc) 共重合ゲル中での正荷電タンパク質 (リゾチーム) 分子の拡散係数をゲル膜透過速度から評価した。アニオン性モノマー AAc の濃度増大にともなうゲルの電荷密度の増加は、ゲル中でのリゾチームの拡散係数を低下させた。
3. 荷電ハイドロゲルのモデルとしての荷電立方格子中での荷電溶質分子 (球状粒子) の自己拡散係数をブラウン動力学法により予測的に評価した。自己拡散係数への静電引力相互作用の影響は、荷電溶質分子サイズよりも網目サイズが十分大きいとき、および両者が同程度のときに顕著である。また荷電ハイドロゲル中での荷電溶質分子の自己拡散係数は、網目-溶質分子間の立体障害相互作用の影響が無視できるときでもゲルの電荷密度の増大に伴い大幅に減少する。この傾向は 2. に示した実測結果と定性的に一致する。さらに溶媒中の電解質濃度の上昇に伴い静電引力相互作用の影響は減少し、非荷電ハイドロゲルの挙動に漸近する。以上から、ハイドロゲルにイオン性官能基を導入する方法でゲル中での反対荷電溶質分子の自己拡散係数を制御することが可能であることが示された。

以上本論文は荷電ハイドロゲル中での荷電溶質分子の拡散係数に及ぼすゲル-溶質分子間の静電引力相互作用の影響を明らかにし、ハイドロゲル中での荷電溶質分子の拡散係数を制御する方法としてのハイドロゲルへのイオン性官能基の導入の有効性を予測的に示したものであり、学術上、実際に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14年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。