

氏 名	佐 藤 弘 子 さとう ひろこ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 717 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Studies on Formation of Polyelectrolyte Complexes (高分子電解質複合体の生成に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 中島章夫 教授 西島安則 教授 伊勢典夫

論 文 内 容 の 要 旨

正あるいは負の電荷をもつ高分子電解質を溶液中で逆の符号の電荷をもつ高分子電解質と反応させると高分子電解質複合体が形成する。本論文はこの種の複合体形成を電解質の関与する相分離現象、すなわち、コンプレックスオパールセルベーションとして理論的に考察するとともに、ビニルポリマー、ポリペプチド、多糖類など各種高分子の各種の組について、複合体形成に与える高分子の分子形態、分子量および電荷密度、反応系の pH およびイオン強度などの効果、ならびに複合体形成の化学量論性などを相平衡、溶液粘度、電導度、電位差、濁度、旋光度などの測定より検討した結果をまとめたもので、9章より成りたっている。

ポリカチオンとポリアニオンの反応に関する最も古い報文はタンパク質と核酸の相互作用に関する Kossel (1896) の研究である。第1章緒論で著者は生物学ないし生化学の領域での観測結果からはじめ、この研究の背景について歴史的概説を行ない生体系における反応モデルとしての本研究の重要性を説き、主として合成高分子電解質を用いてする本研究の目的が現象の定量的な解明にあることを指摘すると共に、この種の複合体の機能性材料としての各種応用についても言及している。

第2章はコンプレックスオパールセルベーションに関する熱力学的研究である。互に対称なポリカチオンとポリアニオン、ならびにミクロカチオンとミクロアニオンの水系混合物は高分子塩—低分子塩—水の3成分系として熱力学量を導くことができる。著者はこの系の混合自由エネルギーを混合エントロピー、混合熱、静電自由エネルギーの3つの寄与の和として与え、静電自由エネルギーにデバイーヒュッケル式を取り入れることによって相平衡の理論式を導いた。一方、この理論結果の適合性を調べるため、著者は同一ポリビニルアルコールから出発し同一置換度をもつ部分アミノアセタール化ポリビニルアルコール（ポリカチオン）ならびに部分硫酸化ポリビニルアルコール（ポリアニオン）を合成し、これら対称性高分子からえられる複合体（高分子塩）について NaBr—水系で実験を行ない、理論の妥当性を確めている。

第3章では前章で得られた理論の基礎式をもとに相平衡曲線を高分子鎖長の関数として求め、前章で用

いたと同一ポリカチオン、ポリアニオン種で鎖長ならびに電荷密度の異なる試料を用いて検討を行ない、相分離のための条件、分離相の状態と電荷密度の関係などを明らかにした。

第4章はコンプレックスコアセルベーションにおけるコアセルベート滴の形成、コアセルベート相と希薄溶液相の濃度、体積の相関性およびそれらと相分離前の高分子濃度の関係を検討したもので、用いた試料は前章同様のポリビニルアルコール誘導体である。この研究により、コアセルベート滴は高分子濃度の極めて希薄な溶液から形成され、高分子濃度が希薄なほどコアセルベート滴の高分子濃度は高いことなど、コンプレックスコアセルベーションの特徴的な性質が明らかになった。

第5章は高分子電解質複合体形成に与える分子鎖の形態的效果を検討したものでポリアニオンとしてはカルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリカチオンとしてはポリエチレンジアミン (PEI) が選ばれた。pH を一定にして CMC 溶液に PEI 溶液を添加すると混合溶液の濁度は混合比に対し極大をもつ曲線で表わされ、極大の位置で複合体形成は最多である。CMC、PEI は共に弱電解質であり両者の解離度は pH に依存する。著者は電位差滴定の結果より CMC、PEI について解離度の pH 依存性を求め、複合体形成が化学量論的である場合の CMC / PEI 混合比と pH の理論曲線を求めると同時に、CMC / PEI 混合比と濁度の関係を異なった pH で測定することにより濁度極大における混合比と pH の実験曲線を求め、両者の比較より CMC—PEI 系で複合体形成は非化学量論的であることを見出し、この理由として CMC が嵩高い基を含む屈曲性の乏しい分子であり、かつ PEI の解離基と CMC のその対応性が分子構造的に不充分であることなどをあげている。

第6章は分子自身が α -ヘリックスなどの2次構造をとりうるポリペプチドを一つの成分にした場合の複合体形成に伴う分子形態の変化を考察したもので、ポリアニオンとしてはポリ-L-グルタミン酸 (PLGA)、ポリカチオンとしてはポリ-L-リジン (PLL) が用いられ、複合体の組合せとしては PLGA—PEI ならびに PLL—CMC の2つの系が検討された。ポリペプチド成分の2次構造の変化は旋光分散により追跡された。電位差滴定、濁度測定の結果から PLGA—PEI 系の複合体形成はほぼ化学量論的であり、かつ PLGA のヘリックス形成は PEI の存在によって促進されること、また PLL—CMC 系の場合は CMC の存在によって PLL の転移域が変化しないことが明らかにされた。さらに、複合体形成前と後の pH 変化が指摘され、pH=6.4~7.2 の領域での PLGA—PEI 系の pH 増加は未解離 PEI による H^+ イオンの捕捉に、また pH=10.5~11.2 の領域での PLL—CMC 系の pH 減少は未解離 CMC による OH^- イオンの捕捉によるものと説明された。

第7章ではヘパリン (HEP)、硫酸化メチルセルロース (SMC) など酸性多糖類をポリアニオン成分とし、ポリカチオン成分としては PEI を用い複合体形成が電導度、電位差、濁度などの測定から検討され HEP—PEI 系ではコロイド状沈澱が生成するが、SMC—PEI 系ではコアセルベート滴が生成することを見出し、この理由として SMC の親水性が HEP より小さいことをあげている。また、HEP—PEI 系では複合体形成が化学量論的であることを見出し、第5章でえられた CMC—PEI 系での結果との相違を HEP と CMC の分子の形態的相違によって説明している。

第8章は高分子電解質複合体の溶解機構を検討する目的で行なわれた相平衡に関する研究で、高分子試料としてはポリスチレンスルホン酸ソーダとポリビニルピリジニウムブロマイドが、溶媒としてはアセト

ン—臭化ナトリウム—水, およびアセトン—塩化カルシウム—水の3成分混合系が用いられた。等量複合体の可溶化領域が見出され, 溶媒各成分の熱力学的役割について妥当な解釈が与えられた。

第9章は全論文に対する総括である。

論文審査の結果の要旨

互いに逆の符号をもつ2種の高分子電解質による複合体形成は生体系における反応のモデルとして重要であるばかりでなく, この種の反応によって形成される複合体は機能性材料として最近特に注目されているが, 複合体形成に関する定量的知見は極めて僅かである。本論文は溶液中における複合体形成を電解質の関与する相分離の現象, すなわちコンプレックスコアセルベーションとして熱力学的に解析することから始め, 複合体形成における高分子の分子形態, 分子量および電荷密度, 正, 負高分子電解質の反応の化学量論性, 反応系の pH およびイオン強度などの効果を理論ならびに実験的に検討した結果をまとめたもので, 得られた注目すべき成果は次のように要約される。

1. 高分子塩—低分子塩—水の3成分系に関する混合自由エネルギーを混合エントロピー, 混合熱, 静電自由エネルギーの寄与の和として表示し, コンプレックスコアセルベーションを理論的に解明するとともにこの理論の適合性を部分硫酸化ポリビニルアルコールと部分アミノアセタール化ポリビニルアルコールとからなる等量複合体を用いて確めた。この研究によって, コンプレックスコアセルベーションに与える高分子鎖長, 高分子濃度, 電荷密度, イオン強度などの効果が明らかになった。

2. ポリビニルアルコールを出発物質とする新規の高分子電解質複合体が合成され, この物質の基礎的なキャラクタリゼーションが行なわれた。

3. 分子鎖の屈曲性の大きいポリエチレンイミン (PEI) と嵩高い基を含み屈曲性の小さいカルボキシメチルセルロース (CMC) との間の複合体形成が pH の関数として検討され, この複合体形成が化学量論的に行われないことが見出された。著者はこの原因としてポリアニオンの CMC が屈曲性の乏しい分子であり両高分子鎖上の解離基が相互に対応しえないこと, また低 pH 側ではポリカチオンの既解離基によるポリアニオンの未解離基の誘起解離によってプロトンの放出が, 高 pH 側ではポリアニオンの既解離基によるポリカチオンの未解離基の誘起解離によってプロトンの取込みがおこることなどを指摘している。

4. タンパク質のモデルとして α -ヘリックスを形成することのできるポリ-L-グルタミン酸 (PLGA) およびポリ-L-リジン (PLL) を一方の成分とし, 前者に対しては PEI を, 後者に対しては, CMC を他方の成分として複合体形成に伴われるポリペプチド鎖形態の変化を pH の関数として検討し, PLGA—PEI 系では PEI の存在でヘリックス形成が促進されるが PLL—CMC 系ではそのような効果が認められないことを指摘し, 分子形態の面からこの理由を説明している。

5. 抗凝血性を示すムコ多糖であるヘパリンをポリアニオン成分とし, ポリカチオン成分として PEI を用い複合体形成を検討し, この系では複合体形成が化学量論的に行われることを見出し, 前出 CMC—PEI 系との相違をヘパリンと CMC の分子形態を考慮して論及した。

6. 高分子電解質複合体を繊維, 皮膜の形に成形する方法の一つは複合体を均一な溶液にすることであ

る。著者はポリビニルピリジニウムブロマイドとポリスチレンスルホン酸ソーダよりなる複合体について、有機溶媒—ハロゲン化金属—水の3成分混合溶媒系における相平衡を詳細に検討し、複合体が均一溶液として存在する混合溶媒の組成領域を見出し、各溶媒成分の熱力学的な役割について妥当な解釈を与えた。これによって複合体を可溶化するための一般的な指針が確立された。

以上を要するに本論文は高分子電解質複合体の形成を熱力学ならびに高分子の構造形態の観点から解明したもので、学術上はもとより工業上にも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価値あるものと認める。