

学位論文の要旨

氏 名

前田 智広

学位論文題目

インテリジェント材料を指向した新規アクリルアミド型刺激応答性高分子及びそのコアセルベートの機能評価に関する研究

本論文は、鋭敏な刺激応答性を有するアクリルアミド型機能性高分子の設計及び機能評価についてまとめたものである。分子構造に着目したモノマー設計から行うことで新規に合成されたアクリルアミド型高分子は特長的な刺激応答挙動を示した。またこれらの高分子から発現される刺激応答性コアセルベートの特性及び形成メカニズムの詳細な解析を行い、その機能性について評価した。

第1章は、刺激応答性高分子に関する研究背景及び本論文の目的について述べた。

第2章は、水酸基を導入した新規アクリルアミド型刺激応答性高分子の設計とその機能について述べた。この高分子は親水性の水酸基を多量に保持しながらも鋭敏な温度応答性を発現し、またその相転移温度は連鎖中のモノマー組成比によって容易に制御可能であった。さらに連鎖中の水酸基含有量（モノマー組成比）を増加させることで、高分子の温度応答挙動は液-固相転移型（コイル-グロビュール転移）から液-液相分離型（コアセルベーション）へとシフトすることが示唆された。

第3章では、前章で設計した新規温度応答性高分子の水和状態を示差走査熱量測定により評価した。高分子鎖周辺に存在する水分子を高分子との相互作用の違いにより自由水・結合水・不凍水の三つの状態に分類し、連鎖中におけるモノマー組成比の変化が各水分子に与える影響について検討した。その結果、親水性モノマー含有量の増加が高分子と結合水との相互作用をより強くし、これにより相転移温度における高分子鎖からの脱水和が

起こりにくくなるため、高分子の温度応答挙動が液-固相転移型から液-液相分離型へとシフトすることが示唆された。

第4章は、新規高分子のコアセルベートを用いて温度応答型コアセルベートの形成メカニズムを解析した。温度応答発現後に形成されるコアセルベートの粒径は、連鎖中のモノマー組成比や溶液中の塩濃度によって容易に制御可能であった。また温度応答型コアセルベートの形成挙動は高分子の温度応答挙動、すなわち相分離の際に引き起こされる高分子の脱水挙動に密接に依存することが明らかとなった。

第5章は、カルボキシル基を導入したアクリルアミド型刺激応答性高分子のコアセルベート形成について述べた。この高分子はイオン性のカルボキシル基を有するため、相転移温度以上で形成されるコアセルベートは温度のみならずpHの二種類の刺激に応答することが可能である。また水酸基を導入したアクリルアミド型高分子はモノマー組成比を制御することで液-固相転移型と液-液相分離型との二種類の温度応答挙動を発現するが、本章のカルボキシル基を有するアクリルアミド型高分子は外部刺激、つまり溶液のpH制御のみで二種類の温度応答挙動を発現可能であることが明らかとなった。

第6章は、水酸基を有するアクリルアミド型高分子とカルボキシル基を導入した高分子との二成分系から形成される刺激応答性コアセルベートについて述べた。この二成分混合系から発現されるコアセルベート滴は、その内部に二種類の高分子鎖を含んだ状態で形成されることが明らかとなった。またこのようなコアセルベートを形成させた状態で一方の高分子鎖のみを架橋することにより、semi-IPN（セミ相互侵入高分子網目）構造を有したマイクロゲルが得られた。すなわちこのような二成分系から形成されるコアセルベート滴を用いることで、刺激応答性を有するsemi-IPN ハイドロゲル微粒子を非常に簡便な手法で作製することに成功した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第292号	氏名	前田 智広
審査委員	主査	青柳 隆夫	
	副査	門川 淳一	橋本 雅仁

学位論文題目 Studies on Characterization of Novel Acrylamide-Type Stimuli-Responsive Polymers and Their Coacervates for Intelligent Materials
(インテリジェント材料を指向した新規アクリルアミド型刺激応答性高分子及びそのコアセルベートの機能評価に関する研究)

審査要旨

提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文はアクリルアミド型刺激応答性高分子を用いて形成されるコアセルベートの詳細な解析と材料化に関する基礎研究について述べたもので、全文7章より構成されている。

第1章は(序章)である。研究の背景や、これまでの既往研究がまとめられている。

第2章では側鎖にノニオン性の水酸基を有する新規アクリルアミド型温度応答性高分子の設計、およびその温度応答挙動について検討している。この新規高分子は高含有量の官能基を有しながらも鋭敏な温度応答性を発現しており、またその相分離温度はモノマー組成比を変化させることで幅広い温度域で制御可能であった。さらにこの新規高分子は、モノマー組成比を制御することでコイル-グロビュール転移を伴う液-固相転移型とコアセルベート形成を伴う液-液相分離型との二種類の温度応答挙動を発現させることが可能であり、このような挙動を示す温度応答性高分子は本研究が最初の報告例である。

第3章ではこの新規高分子を用いて、高分子鎖周辺に存在する水分子が高分子の温度応答挙動に与える影響について検討した。共重合体中における親水性モノマーの導入率が増加するに従い、高分子鎖と結合水との相互作用が強くなることが示唆された。すなわちモノマー組成比の変化が高分子鎖と結合水との相互作用に変化をもたらし、これが相分離の際に起こる脱水和挙動に強い影響を及ぼすため、高分子の温度応答挙動がモノマー組成比の違いにより液-固相転移型と液-液相分離型との二種類の温度応答挙動を示すことが示唆された。

第4章では温度応答型コアセルベートの形成メカニズムを解析した。新規高分子が発現するコアセルベート滴の粒径はモノマー組成比や塩添加によって容易に制御可能であり、これは相分離の際に起こる高分子鎖からの脱水和量に依存していることが示唆された。さらに新規高分子がコイル-グロビュール転移とコアセルベート形成との二種類の温度応答挙動を示す理由を熱力学的に説明することに成功した。

第5章ではイオン性のカルボキシル基を有するアクリルアミド型高分子のコアセルベート形成について検討した。この新規高分子はモノマー組成比を変化させずとも、溶液のpH変化といった外部刺激によって動的にコイル-グロビュール転移とコアセルベート形成とに変化させることが可能であった。

第6章ではノニオン性およびイオン性の新規高分子二成分系から形成されるコアセルベートのキャラクタリゼーションを行った。その結果形成されるコアセルベートはその内部に二種類の高分子鎖を含んでいることが示唆された。またこのようなコアセルベートを用いることで、刺激応答性semi-IPNマイクロゲルを添加剤を使用せず非常に簡便な手法で作成することに成功した。

第7章は(結論)である。

以上本論文はアクリルアミド型刺激応答性高分子を用いて形成されるコアセルベートに関する研究であり、その生成メカニズムを含めた基礎的物性評価について検討を行い、新しい刺激応答性高分子の新展開の可能性を明らかにした。これは生体関連領域に利用できる新材料創製のために大きく寄与する。よって、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定する。

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第292号	氏名	前田 智広
審査委員	主査	青柳 隆夫	
	副査	門川 淳一	橋本 雅仁
<p>2008年8月7日16時30分より理工系総合研究棟2階のプレゼンテーションルームにおいて、学位論文発表会が開催された。27名の出席者があり、本研究の背景、実際の研究の経過について詳細な発表と質疑応答が行われた。具体的には、水酸基を有するN-イソプロピルアクリルアミド型モノマーを用いた温度応答性高分子の調製とその温度応答挙動、コアセルベートの形成とそのメカニズムの解析、2種類の温度応答性高分子が共存するコアセルベートとそれを利用したマイクロゲルの調製とその評価について、系統的に説明が行われた。その後、両副査を含め会場から研究全般にわたる質疑応答が行われた。おもな内容は以下の通りである。</p> <p>【質問】水酸基を有するN-イソプロピルアクリルアミドのコポリマーにおいて、液-固相転移と液-液相分離の境界はどこか。そこの厳密な境界は存在するのか。</p> <p>【回答】脱水和の程度に規定されると考えている。仮に分子量と組成の均一性が厳密に制御できればその境界が明確になる可能性があるが、現実として大変困難である。</p> <p>【質問】液-固相分離を起こすN-イソプロピルアクリルアミドホモポリマーと水酸基を有するコポリマーを用いてコアセルベートゲルを作成したときに、互いに凝集したような分散性がよくないゲルができる理由はなにか。</p> <p>【回答】グロブユール化したホモポリマーとコポリマーが相互作用して凝集塊を形成していると考えられる。一部脱水和したコポリマーと疎水性相互作用が起こっていると考えている。</p> <p>【質問】2種類のコポリマーが融合したフュージョン型のコアセルベートを作成するのに、水酸基の割合が50%のものを使用しているが、その他の組成ではどうなるのか。</p> <p>【回答】現在、一組成に固定して評価をしている。組成が変化することによって、分散性その他の性質が変化してくる可能性があるが、今後の検討課題である。</p> <p>【質問】全般的にみて、コアセルベート形成の際の調製濃度の影響はあるのか。</p> <p>【回答】統一的な条件で調製し、結果を議論するために濃度を固定した。形成されるコアセルベートの大きさなどに影響するのは確認している。</p> <p>【質問】コアセルベートの分散性が大変よいが、調製時にゲル同士が架橋しないのか。</p> <p>【回答】濃度を低下させて調製しているので、ゲル同士の架橋は起こりにくい条件を選択している。</p> <p>【質問】2種類のコアセルベート形成の可能性にあるコポリマーを別々に作成し、それらを混合したら、フュージョン型のコアセルベートが形成されるのか。</p> <p>【回答】混合するタイミングなども影響してくるであろうが、融合したコアセルベートができると考えられる。</p> <p>【質問】融合せずにそれぞれのポリマーが別々のコアセルベートを作成するための条件は。</p> <p>【回答】これまでのフュージョン型のコアセルベートが効果的に形成されるのは、化学構造が大変類似していることと、組成の均一性が起因していると考えている。従って一番効果的なのは、ポリマーの化学構造が全く異なるものを選択するのがよいと考えている。</p> <p>以上のように各質問に対して的確な回答が得られ、審査委員会は申請者が博士課程の修了者としての学力ならびに見識を有するものと認め、博士(工学)の学位を与えるに足る資格を有するものと判定した。</p>			