

Stimuli-Responsive Functions of Polymer Networks with Ordered Structure

(構造規則性を有する架橋高分子の刺激応答機能)

学位論文内容の要旨

高分子ゲルは柔らかく溶媒を含んだソフト&ウエットマテリアルである。その構成単位は外部環境と構造的に隔絶されたミクロ環境を形成しているものの、物質・エネルギー・情報を交換する開放系物質で、外部の環境変化に動的に反応し自身の構造・形・性質を変えることができる。現在研究対象になっている高分子ゲルのほとんどは特定の構造を持たないアモルファス状態であった。高い運動性を有する高分子ゲルに構造規則性を与えることができれば、ゲル内におけるエネルギー・物質・情報の伝達をベクトル的に行うことができるので高い刺激応答機能が期待できる。これは例えば生体内の細胞や組織が極めて巧妙で規則正しい構造をとっていると同時に、効率的な運動性を有して生命維持活動を高効率に遂行している事実からも予想されることである。

第2章では、植物の駆動システムを模倣して、細胞サイズの勾配のかわりに高分子網目の大きさを厚さ方向に分布させた高分子ゲル傾斜膜の合成法と外部刺激に対する傾斜膜の屈曲・変形応答について記述している。プラズマ重合法を用いることにより、膜厚方向に網目の密度が傾斜構造を有する高分子ゲル膜を作製することができた。赤外吸収スペクトル、電気化学的手法を用いて作製した膜の構造を解析した結果、プラズマ出力を制御すると高分子膜の網目の密度を制御することができることを見出した。さらに、作製した傾斜膜を様々なpH水溶液中に入れ、その屈曲・変形挙動を画像解析装置を用いて測定した。その結果、pH変化により膜の屈曲の程度が変化することを見出した。さらに酸性溶液とアルカリ溶液に交互に浸せきすることにより繰り返し屈曲させることに成功した。この現象は、高分子ゲル傾斜膜中に存在するカルボキシル基がアルカリ溶液中で解離することにより膜が膨潤すること、また膜厚方向に高分子膜の網目の密度が傾斜しているために生じることを明らかにした。

第3、4章ではアクリル酸ステアリルを含有する共重合高分子ゲルを合成し、その機能と構造を解析することを試みた。

アクリル酸ステアリル (SA) とアクリル酸 (AA) の共重合体ゲル(共重合組成比 $F=0.25(F=[SA]/([SA]+[AA]))$) のゲルは 49°C 前後でヤング率が $1.7 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ から $2.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ に急激に減少する。これはゲルの構造が転移温度で秩序一無秩序転

移し、それに伴ってゲルが硬化—軟化しているためである。さらに柔軟時にゲルを変形させてから冷却硬化させた後に再び加熱すると、元の形に回復する形状記憶特性を示すことがわかった。この形状記憶機能は、高分子網目の変形によって生じた力学的ポテンシャルをステアリル側鎖の結晶化によって保つために発現すると考えられる。この共重合体ゲルは、乾燥状態で形状記憶性を示さないことを見いだした。また膨潤状態では、転移温度前後で約 100 倍弾性率の変化が見られたが乾燥状態のゲルは大きな変化が見られなかった。この現象はアクリル酸部分に水和している水の影響であると考えた。アクリル酸部分は水と水和することにより低いガラス転移温度を示す。したがって力学特性は結晶化しているステアリル側鎖によって支配されている。一方、乾燥状態ではポリアクリル酸のガラス転移温度がステアリル側鎖の融点より高いため力学強度はポリアクリル酸部分によって支配されている。

そこで筆者は乾燥状態でも形状記憶性を示す共重合体を合成するためアクリル酸メチル (MA) とアクリル酸ステアリル (SA) の共重合体を作製した。その結果、この共重合体ゲルは膨潤状態でも乾燥状態でも転移温度前後で、力学特性の大きな変化を示し、また形状記憶特性を示すことを見い出した。さらにこの共重合体は MA の組成が増大するに連れて転移温度が直線的に減少することがわかった。この現象は組成比を変化させても転移温度が変化しない SA と AA の共重合体ゲルと対象的であった。そこでこの共重合体の構造を解析する目的で X 線回折を行った。広角 X 線回折は各組成比においてステアリル側鎖のパッキングにもとづく 0.40nm の面間隔が見られ、さらに結晶ドメインサイズを Scherrer の式により回折ピークの半値幅から計算した結果、組成比が 0.2 から 1.0 に増大するにつれてその結晶サイズが 6nm から 11 nm に増大することがわかった。これらの結果から結晶サイズの変化は転移温度の変化を引き起こすと考えた。SA と AA 共重合体と SA と MA 共重合体とのこのような違いは、SA に対する AA と MA の相溶性の違いによって引き起こされ则认为した。つまり親水性である AA は SA と相溶性が良くないため SA の結晶サイズが結晶表面の影響を無視できるほど大きくなり転移温度は一定となるが、MA の場合、SA と相溶性が良いため、SA の組成の増大とともに結晶サイズが nm オーダーで増加し、その結果、結晶表面の影響を無視できなくなり SA-MA 共重合体の転移温度が変化することを明らかにした。

第 5 章ではチタン含有プラズマ重合膜の合成とその光・電気特性について記述している。この重合膜は金属相と有機相に相分離していること、また可視光に応答して電導度が増大することを明らかにした。

第 6 章では導電性高分子であるポリアニリン膜に対する高分子イオンの選択吸着性について記述している。X 線光電子分光法を用いて解析した結果、ポリアニリン膜中に高分子イオンが選択的に吸着し、ポリアニリン中の窒素と強く相互作用することを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長 田 義 仁

副 査 教 授 山 岸 皓 彦

副 査 助 教 授 龔 劍 萍

学 位 論 文 題 名

Stimuli-Responsive Functions of Polymer Networks with Ordered Structure

(構造規則性を有する架橋高分子の刺激応答機能)

現在研究対象になっている高分子ゲルのほとんどは特定の構造を持たないアモルファス状態であった。高い運動性を有する高分子ゲルに構造規則性を与えることができれば、ゲル内におけるエネルギー・物質・情報の伝達をベクトル的に行うことができるので高い刺激応答機能が期待できる。申請者は、構造規則性高分子ゲルを合成し、高い刺激応答特性を有する高分子ゲルの創製を目的とし、高分子ゲルの構造形成と刺激応答特性の関係について研究を行った。本論文はその結果について述べたもので、6章からなる。

第1章では、高分子ゲルの外部刺激応答に関するこれまでの理論的背景やその実証的研究を概観し、この論文の目的について述べている。

第2章では、植物の駆動システムを模倣して、細胞サイズの勾配のかわりに高分子網目の大きさを厚さ方向に分布させた高分子ゲル傾斜膜の合成法と外部刺激に対する傾斜膜の屈曲・変形応答について述べている。プラズマ重合法を用いることにより、膜厚方向に網目の密度が傾斜構造を有する高分子ゲル膜を作製することができた。赤外吸収スペクトル、電気化学的手法を用いて作製した膜の構造を解析した結果、プラズマ出力を制御すると高分子膜の網目の密度を制御することができることを見い出した。さらに、作製した傾斜膜を様々なpH水溶液中に入れ、その屈曲・変形挙動を画像解析装置を用いて測定した結果、pH変化により膜の屈曲の程度が変化することを見い出した。また酸性溶液とアルカリ溶液に交互に浸せきすることにより繰り返し屈曲させることに成功した。この現象は、高分子ゲル傾斜膜中に存在するカルボキシル基がアルカリ溶液中で解離することにより膜が膨潤すること、また膜厚方向に高分子膜の網目の密度が傾斜しているために生じることを明らかにした。

第3、4章ではアクリル酸ステアリルを含有する共重合高分子ゲルを合成し、その機能と構造の関係について述べられている。アクリル酸ステアリル (SA) とアクリル酸 (AA) の共重合体ゲル(共重合組成比 $F=0.25(F=[SA]/([SA]+[AA]))$)は

49 °C前後でヤング率が 1.7×10^{-7} Paから 2.2×10^5 Paに急激に減少する。これはゲルの構造が転移温度で秩序—無秩序転移し、それに伴ってゲルが硬化—軟化しているためである。さらに柔軟時にゲルを変形させてから冷却硬化させた後に再び加熱すると、元の形に回復する形状記憶特性を示すことを見出した。この形状記憶機能は、高分子網目の変形によって生じた力学的ポテンシャルをステアリル側鎖の結晶化によって保つために発現すると考えられる。この共重合体ゲルは、乾燥状態で形状記憶性を示さないことを見いだした。また膨潤状態では、転移温度前後で約 100 倍弾性率の変化が見られたが乾燥状態のゲルは大きな変化が見られなかった。この現象はアクリル酸部分に水和している水の影響であると考えた。アクリル酸部分は水と水和することにより低いガラス転移温度を示す。したがって力学特性は結晶化しているステアリル側鎖によって支配されている。一方、乾燥状態ではポリアクリル酸のガラス転移温度がステアリル側鎖の融点より高いため力学強度はポリアクリル酸部分によって支配されている。そこで乾燥状態でも形状記憶性を示す共重合体を合成するためアクリル酸メチル (MA) とアクリル酸ステアリル (SA) の共重合体を合成した。その結果、この共重合体ゲルは膨潤状態でも乾燥状態でも転移温度前後で、力学特性の大きな変化を示し、また形状記憶特性を示すことを見出した。さらにこの共重合体は MA の組成が増大するに連れて転移温度が直線的に減少することがわかった。この現象は組成比を変化させても転移温度が変化しない SA と AA の共重合体ゲルと対称的であった。そこでこの共重合体の構造を解析する目的で X 線回折を行った。広角 X 線回折は各組成比においてステアリル側鎖のパッキングにもとづく 0.40nm の面間隔が見られ、さらに結晶ドメインサイズを Scherrer の式により回折ピークの半値幅から計算した結果、組成比が 0.2 から 1.0 に増大するにつれてその結晶サイズが 6nm から 11 nm に増大することがわかった。これらの結果から結晶サイズの変化は転移温度の変化を引き起こすと考えた。SA と AA 共重合体と SA と MA 共重合体とのこのような違いは、SA に対する AA と MA の相溶性の違いによって引き起こされると考えた。つまり親水性である AA は SA と相溶性が良くないため SA の結晶サイズが結晶表面の影響を無視できるほど大きくなり転移温度は一定となるが、MA の場合、SA と相溶性が良いため、SA の組成の増大とともに結晶サイズが nm オーダーで増加し、その結果、結晶表面の影響を無視できなくなり SA-MA 共重合体の転移温度が変化することを明らかにした。

第 5 章ではチタン含有プラズマ重合膜の合成とその光・電気特性について記述している。この重合膜は金属相と有機相に相分離していること、また可視光に応答して電導度が増大することを明らかにした。

第 6 章では導電性高分子であるポリアニリン膜に対する高分子イオンの選択吸着性について記述している。X 線光電子分光法を用いて解析した結果、ポリアニリン膜中に高分子イオンが選択的に吸着し、ポリアニリン中の窒素と強く相互作用することを明らかにした。

本論文で述べられた実験結果及び考察は、高い刺激応答機能を有する高分子材料の創製に新たな道を示唆するものとして高く評価される。審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を得る十分な資格であると認めた。