

学 位 論 文 題 名

Cooperative Interaction, Supra-molecular Organization
and Stimuli-Responsibility of Polyelectrolyte Gels

(高分子電解質ゲルの協同的相互作用、高次構造形成及び刺激応答特性)

学位論文内容の要旨

学位論文は大きく三つの部分に分けられる。それらは主鎖荷電型高分子と界面活性剤間の相互作用と構造形成、双性イオン高分子と高分子電解質間相互作用によるゲルの転移温度の制御、導電性高分子ゲルの刺激応答特性の研究である。それぞれの研究について以下にその要旨を述べる。

1. 主鎖荷電型高分子と界面活性剤間の相互作用と構造形成

本研究ではカチオン性主鎖荷電型高分子 x,y -ionene bromides ($x=3, 6, 12$; $y=3, 4, 6, 12$) とアニオン性界面活性剤間における相互作用について検討した。コンプレックス形成、等温吸着曲線、X 線回折などの解析法により、その協同性と構造規則性は主鎖荷電密度、界面活性剤のアルキル鎖長に依存することが明らかにされた。高分子と界面活性剤の吸着は2段階で起こることが初めて見いだされた。第一段階では界面活性剤とポリマーが1:1 コンプレックスの沈殿を形成し、第二段階では過剰の界面活性剤がさらにポリマーに吸着することにより、ポリマーが負に帯電し可溶のコンプレックスを形成する。また、第二段階の吸着はアルキル鎖長の短い界面活性剤では起こらず長い界面活性剤でのみ観察されることから、界面活性剤の疎水結合が重要であることを明らかにした。形成した1:1 コンプレックスの構造を広角および小角 X 線回折により解析したところ、三種類の lamellar 状の高次構造が見られた (図 1)。界面活性剤と高荷電密度の 3,3-ionene ポリマーとのコンプレックスは図 1a のような構造を形成したが、6,4-及び 6,6-ionene と、6,12-及び 12,12-ionene とのコンプレックスはそれぞれ図 1b、c に示す構造を形成した。高分子の荷電密度がコンプレックスの構造を影響することが明らかになった。

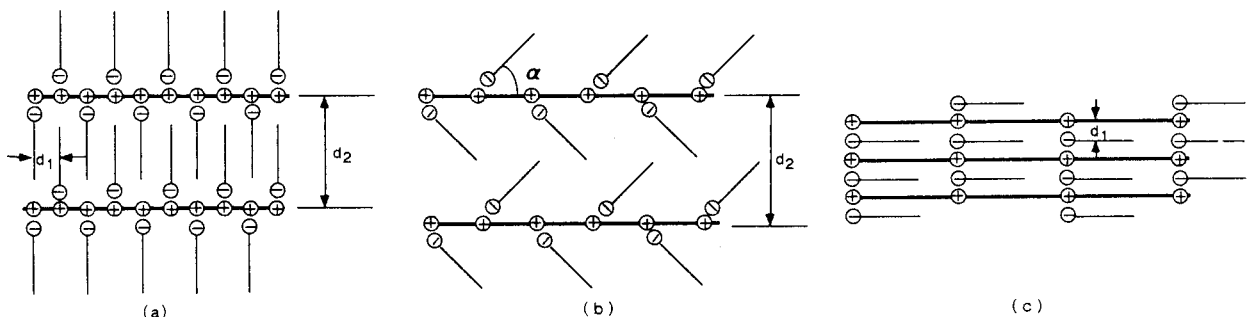


Fig. 1 Schematic illustration of structures of one-to-one complexes for various ionene polymers.

2. 双性イオン高分子と高分子電解質間相互作用によるゲルの転移温度の制御

高分子双性イオンは側鎖に正負の電荷を合わせ持つ両性イオンであり、その水溶液は UCST(upper critical solution temperature)を持ち、転移温度は、ポリマーの濃度、分子量、添加塩の濃度によって変化することが知られている。そこで双性イオン高分子 Poly-3-dimethyl(methacryloyloxyethyl)ammonium propane sulfonate (PDMAPS) を合成し、アニオン性高分子 Poly-2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid (PAMPS) 及びカチオン性高分子 poly-3-acryloylamino propyl trimethyl ammonium chloride(PDMPAA-Q)、x,y-ionene bromides との相互作用を検討した。さらに、PDMAPS と PAMPS ゲルとのコンプレックスが形成されることにより、マクロな体積相転移を伴わずに UCST を示す新規感熱性高分子ゲルが得られることを見だし、その特性を調べた。アニオン性高分子 PAMPS を双性イオン高分子 PDMAPS と混合すると、その混合溶液の UCST が PAMPS /PDMAPS のモル比の増加につれて下がり、可溶性コンプレックスが形成された。しかも、このコンプレックス溶液は、転移温度以下で白濁しても沈殿しないことが特徴的である。この特徴を利用し PAMPS ゲルを用いて PDMAPS と相互作用させることによりコンプレックスゲルを合成した。このコンプレックスゲルは、PDMAPS/PAMPS のモル比、添加塩の濃度などにより鋭敏に UCST を変化することがわかった。さらにこのコンプレックスゲルは外部温度の制御によって透明—不透明と可逆的に光の透過率変化を示し、しかも、転移時に体積が変化しない特徴を見いだした。また、PDMAPS とカチオン性高分子との相互作用を調べたところ、モル比の増加につれて UCST が下がり、あるモル比で最小値になりまた上がることがわかった。以上のことから、双性イオン高分子と高分子電解質とのコンプレックス形成は静電的な相互作用だけでなく、化学構造にも依存することが明らかになった。

近年、pH、温度およびイオン強度などの外部刺激に応答するゲルの研究が数多くなされているが、それらのほとんどはゲルの体積変化を伴っている。体積変化の伴わない外部刺激応答ゲルは、新規機能材料としての応用が期待される。

3. 導電性高分子ゲルの刺激応答特性

ポリチオフェンにカルボキシル基を導入することで、イオン電導性と電子電導性両方の特徴を合わせ持つ新たな多種刺激応答ゲルの合成を試みた。得られたポリチオフェンゲルは温度、pH、イオン強度、溶媒などの外部刺激によって、conformation が大きく変化することが明らかにされた。これは側鎖のカルボキシル基が解離することによりポリチオフェン主鎖の実効的な共役鎖長が変化するためと考えられる。また、ゲルの場合高分子溶液より高い pH で conformation 変化が起こり、しかも、その変化は架橋密度に大きく依存することがわかった。さらに、ポリチオフェンの DMSO 溶液に少量のホルムアミドや水を添加することで、実効的な共役鎖長が長くなることが見いだされ、これにより合成されたゲルは、より長い共役鎖長の分子鎖がゲル中に固定されることが明らかにされた。

次にドーピングされたポリチオフェンゲルの電気伝導度を測定した。ドーパントが

HClO₄ の時、ポリチオフエンゲルの電気伝導度はドーピングされていないゲルよりも 4 桁くらい大きい値を示した。その結果、ポリチオフエンゲルは 10⁻²S/cm の電気伝導度を示し、導電性材料として十分に利用できることが明らかになった。

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	教 授	西 村 紳一郎
副 査	助教授	Gong Jian-Ping

学 位 論 文 題 名

Cooperative Interaction, Supra-molecular Organization and Stimuli-Responsibility of Polyelectrolyte Gels

(高分子電解質ゲルの協同的相互作用、高次構造形成及び刺激応答特性)

学位論文は大きく三つの部分に分けられる。それらは主鎖荷電型高分子と界面活性剤間の相互作用と構造形成、双性イオン高分子と高分子電解質間相互作用によるゲルの転移温度の制御、導電性高分子ゲルの刺激応答特性の研究である。それぞれの研究について以下にその要旨を述べる。

1. 主鎖荷電型高分子と界面活性剤間の相互作用と構造形成

本研究ではカチオン性主鎖荷電型高分子 x,y -ionene bromides($x=3, 6, 12; y=3, 4, 6, 12$)とアニオン性界面活性剤間における相互作用について検討した。コンプレックス形成、等温吸着曲線、X 線回折などの解析法により、その協同性と構造規則性は主鎖荷電密度、界面活性剤のアルキル鎖長に依存することが明らかにされた。高分子と界面活性剤の吸着は2段階で起こることが初めて見いだされた。第一段階では界面活性剤とポリマーが 1:1 コンプレックスの沈殿を形成し、第二段階では過剰の界面活性剤がさらにポリマーに吸着することにより、ポリマーが負に帯電し可溶のコンプレックスを形成する。また、第二段階の吸着はアルキル鎖長の短い界面活性剤では起こらず長い界面活性剤でのみ観察されることから、界面活性剤の疎水結合が重要であることを明らかにした。形成した 1:1 コンプレックスの構造を広角および小角 X 線回折により解析したところ、三種類の lamellar 状の高次構造が見られた(図 1)。界面活性剤と高荷電密度の 3,3-ionene ポリマーとのコンプレックスは図 1a のような構造を形成したが、6,4-及び 6,6-ionene と、6,12-及び 12,12-ionene とのコンプレックスはそれぞれ図 1b、c に示す構造を形成した。高分子の荷電密度がコンプレックスの構造に影響することが明らかになった。

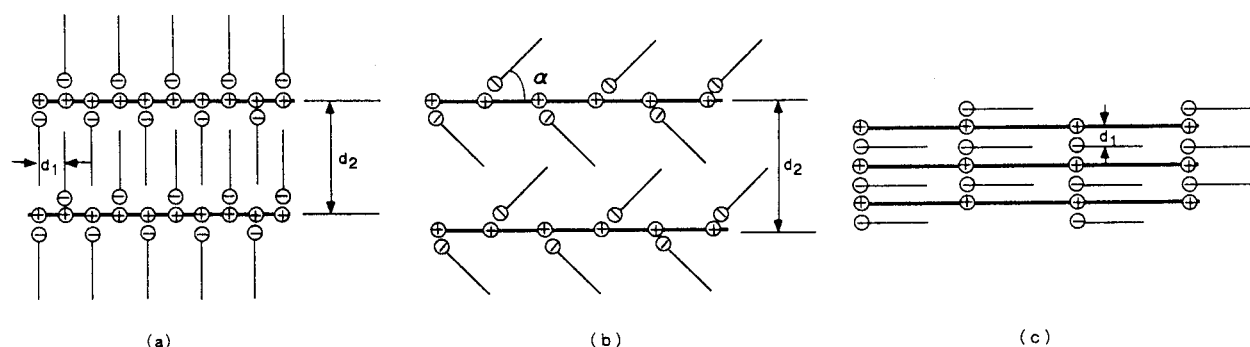


Fig. 1 Schematic illustration of structures of one-to-one complexes for various ionene polymers.

2. 双性イオン高分子と高分子電解質間相互作用によるゲルの転移温度の制御

高分子双性イオンは側鎖に正負の電荷を合わせ持つ両性イオンであり、その水溶液は UCST(upper critical solution temperature)を持ち、転移温度は、ポリマーの濃度、分子量、添加塩の濃度によって変化することが知られている。そこで双性イオン高分子 Poly-3-dimethyl(methacryloyloxyethyl)ammonium propane sulfonate (PDMAPS) を合成し、アニオン性高分子 Poly-2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid (PAMPS) 及びカチオン性高分子 poly-3-acryloylamino propyl trimethyl ammonium chloride (PDMAPAA-Q)、x,y-ionene bromides との相互作用を検討した。さらに、PDMAPS と PAMPS ゲルとのコンプレックスが形成されることにより、マクロな体積相転移を伴わずに UCST を示す新規感熱性高分子ゲルが得られることを見だし、その特性を調べた。アニオン性高分子 PAMPS を双性イオン高分子 PDMAPS と混合すると、その混合溶液の UCST が PAMPS /PDMAPS のモル比の増加につれて下がり、可溶性コンプレックスが形成された。しかも、このコンプレックス溶液は、転移温度以下で白濁しても沈殿しないことが特徴的である。この特徴を利用し PAMPS ゲルを用いて PDMAPS と相互作用させることによりコンプレックスゲルを合成した。このコンプレックスゲルは、PDMAPS/PAMPS のモル比、添加塩の濃度などにより鋭敏に UCST を変化することがわかった。さらにこのコンプレックスゲルは外部温度の制御によって透明－不透明と可逆的に光の透過率変化を示し、しかも、転移時に体積が変化しない特徴を見だした。また、PDMAPS とカチオン性高分子との相互作用を調べたところ、モル比の増加につれて UCST が下がり、あるモル比で最小値になりまた上がることがわかった。以上のことから、双性イオン高分子と高分子電解質とのコンプレックス形成は静電的な相互作用だけでなく、化学構造にも依存することが明らかになった。

近年、pH、温度およびイオン強度などの外部刺激に応答するゲルの研究が数多くなされているが、それらのほとんどはゲルの体積変化を伴っている。体積変化の伴わない外部刺激応答ゲルは、新規機能材料としての応用が期待される。

3. 導電性高分子ゲルの刺激応答特性

ポリチオフェンにカルボキシル基を導入することで、イオン電導性と電子電導性両方の特徴を合わせ持つ新たな多種刺激応答ゲルの合成を試みた。得られたポリチオフェンゲルは温度、pH、イオン強度、溶媒などの外部刺激によって、conformation が大きく変化することが明らかにされた。これは側鎖のカルボキシル基が解離することによりポリチオフェン主鎖の実効的な共役鎖長が変化するためと考えられる。また、ゲルの場合高分子溶液より高い pH で conformation 変化が起こり、しかも、その変化

は架橋密度に大きく依存することがわかった。さらに、ポリチオフェンの DMSO 溶液に少量のホルムアミドや水を添加することで、実効的な共役鎖長が長くなることが見いだされ、これにより合成されたゲルは、より長い共役鎖長の分子鎖がゲル中に固定されることが明らかにされた。

次にドーピングされたポリチオフェンゲルの電気伝導度を測定した。ドーパントが HClO_4 の時、ポリチオフェンゲルの電気伝導度はドーピングされていないゲルよりも 4 桁ぐらい大きい値を示した。その結果、ポリチオフェンゲルは 10^{-2}S/cm の電気伝導度を示し、導電性材料として充分に利用できることが明らかになった。

著者は高分子と界面活性剤間、反対符号を有する高分子ゲル間コンプレックス形成の熱力学的、速度論的解析及び導電性高分子チオフェンゲルの刺激応答特性等を系統的に検討し、高分子電解質の協同現象に関する深い知見を得ている。よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。