

学 位 論 文 題 名

Structure and Shape Memory Behaviors of Hydrogel with Order-Disorder Transition

（秩序－無秩序転移をするハイドロゲルの構造と形状記憶挙動）

学位論文内容の要旨

高分子ゲルは金属・セラミックス・プラスチックと異なり、柔らかく溶媒を含んだ物質で、外部の温度・pH・溶質濃度・イオン強度・電場等の環境の変化に動的に反応し、構造・形・性質を可逆的に変化させる興味深い物質である。しかし現在合成され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る。もしも、優れた刺激応答特性を持っている筋肉の様な構造規則性を持つ高分子ゲルを合成できれば、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と同時に新規材料の開発といった応用面に関しても興味深い課題であるといえる。

本研究では、構造規則性高分子ハイドロゲルの構造形成に影響を及ぼすゲルの膨潤度、架橋密度、共重合モノマー種の影響について議論した。3種類の長鎖アルキルエステルを有する高分子ゲルを用いてゲルの結晶化度と膨潤度との関係について評価した。また、一種類の構造規則性高分子ゲルを用いて結晶化度と架橋密度との関係について評価した。更に疎水性の非結晶性成分の共重合組成比と結晶化度との関係についても評価した。非結晶性成分のフッ素化合物を共重合させることで、ゲルの力学特性、及び形状記憶挙動を改良することに成功した。

本論文は第1章の序論、第2章から第4章までの本論、および付録で構成されている。

第2章では、種々の長鎖アルキルエステル（Stearyl Acrylate(SA), Hexadecyl Acrylate(HA), 16-Acryloyl Hexadecanoic Acid(AHA)）とアクリル酸(AA)をそれぞれ同じ共重合組成比で合成し、ゲルの膨潤度と結晶化度の関係についてDSCやX線を用いて評価した。その結果、膨潤度 $q=1.2$ の時、ゲルの結晶化度は長鎖アルキルエステルの種類に依存せず最大値を示した。ゲルの結晶性に及ぼす水の効果は以下の2つの要因が考えられる。1) 膨潤度が増大すると、長鎖アルキルエステル同士の平均的な距離が増大するという結晶性に対する負の効果、2) ゲル中の水の存在により、長鎖アルキルエステル同士の疎水性相互作用が増

大するという結晶性に対する正の効果。 $q=1.2$ の時、上記の2つの効果のバランスが結晶性に対して最も良いために、長鎖アルキルエステルの種類によらず結晶化度が最も良いことを明らかにした。また、SAとAAの共重合組成比を固定し、架橋密度を変化させたゲルを合成した後、ゲルの膨潤度を一定にして架橋密度と結晶化度の関係について評価した。その結果、結晶化度はゲルの架橋密度が小さいほど大きくなった。このことは側鎖の長鎖アルキルエステル同士がパッキングする時、主鎖の運動性が良い（架橋密度が低い）ほど有利になるためであると結論づけられた。

第3章では、SAの含量を一定(25mol%)とし、そのほかの成分AAと2,2,2-Trifluoroethyl Acrylate(TFEA)との共重合組成比を変化させることで、ゲルの構造や熱的特性に及ぼす影響をTFEAの効果、延伸の効果、含水量の効果について検討した。短周期構造であるSA packingの面間隔はゲル中のTFEA含量や含水量に依存せず、0.4nmの値を示した。一方、長周期構造であるMain chain packingの面間隔はTFEA含量の増加に伴い減少し、やがて消失する。また、膨潤状態の方が乾燥状態よりも面間隔が大きくなった。ゲルを延伸すると、短周期構造は延伸方向に対し、垂直に配向し、長周期構造は平行かつ完全に配向する事が明らかとなった。ゲルの熱的特性である転移温度はTFEA含量が増大すると共に52℃から40℃に減少した。これらの結果をまとめると、TFEAとSAが部分的に相容化する事で、パッキングに寄与しているSA側鎖の長さが見かけ上減少するためである。

第4章では、第3章で合成したPoly(SA-co-TFEA-co-AA)ゲルの力学特性と形状記憶挙動について検討した。Poly(SA-co-TFEA-co-AA)ゲルのヤングはDSC測定時と同じ転移温度で 10^7Pa から 10^5Pa へ急激に減少した。またPoly(SA-co-TFEA-co-AA)ゲルの破断歪みはTFEA含量が増加すると共に減少するが、TFEA含量が少ないゲルでは応力緩和現象が見られた。サイクルでの応力—歪み曲線の測定をしてみると、TFEA含量が少ないゲルでは永久歪みがみられるが、それ以上では全く永久歪みが見られない。これらの結果をまとめると、TFEAを共重合させることにより、1) 転移温度を制御できる。2) 破断歪みが減少する。3) 理想的な弾性体に近づく。更にゲルを元の長さの1.3倍まで引っ張ったときの形状回復時間の測定ではTFEA含量が多いほど形状回復速度が速いことがわかった。これは先程述べたように、TFEAの様な優れたエラストマーを共重合することで、弾性的になった結果であり、より優れた形状記憶材料への改良に成功した。

最後に付録として、人工医療弁(人工肛門など)について概説し、Poly(SA-co-TFEA-co-AA)ゲルの人工弁への応用について検討した。2枚の板ゲルの間に重りを乗せた人工弁の実験から、第4章の結果と同様にTFEA含量が多いゲルほど重りの落下までの時間が短くなった。更に転移温度が40℃に制御できるので、将来的には人工医療弁としての応用へむけて第1歩を踏み出すきっかけとなった。

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	助教授	佐々木 直 樹
副 査	助教授	Jian Ping Gong

学 位 論 文 題 名

Structure and Shape Memory Behaviors of Hydrogel with Order-Disorder Transition

(秩序－無秩序転移をするハイドロゲルの構造と形状記憶挙動)

近年、高分子ゲルの刺激応答に関する研究が盛んに行われている。その理由は高分子ゲルが金属・セラミックス・プラスチックと異なり、柔らかく溶媒を含んだ物質で、外部の温度・pH・溶質濃度・イオン強度・電場等の環境の変化に動的に反応し、構造・形・性質を可逆的に変化させる興味深い物質であるためである。しかし現在合成され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り、物質の拡散や相転移を律速であるため応答速度が遅い。そこで優れた刺激応答特性を持っている筋肉の様な構造規則性を持つ高分子ゲルの合成は未開拓の分野で、今後の発展が待たれている状況にある。

本論文は、構造規則性高分子ハイドロゲルの構造形成に影響を及ぼすゲルの膨潤度、架橋密度、共重合モノマー種の影響、及び形状記憶特性について検討したもので、学術面、応用面に関しても価値のある研究課題である。

本論文は第1章の序論、第2章から第5章までの本論、および付録で構成されている。

第2章は長鎖アルキルエステル Stearyl Acrylate(SA)とアクリル酸(AA)との共重合ゲルの構造形成と共重合組成比の関係について検討した。その結果、SA が 15mol%の時に初めて規則的構造を形成し始め、25mol%以上で完全な規則的構造を形成していることを DSC、X線により明らかにした。

第3章では、種々の長鎖アルキルエステル (Stearyl Acrylate(SA), Hexadecyl Acrylate(HA), 16-Acryloyl Hexadecanoic Acid(AHA)) とアクリル酸(AA)をそれぞれ同じ共重合組成比で合成し、ゲルの膨潤度と結晶化度の関係についてDSCやX線を用いて評価した。その結果、膨潤度 $q=1.2$ の時、ゲルの結晶化度は長鎖アルキルエステルの種類に依存せず最大値を示した。ゲルの結晶性に及ぼす水の効果は以下の2つの要因が考えられる。1) 膨潤度が増大すると、長鎖アルキルエステル同士の平均的な距離が増大するという結晶性に対する負の効果、2) ゲル中の水の存在により、長鎖アルキルエステル同士の疎水性相互作用が増

大するという結晶性に対する正の効果。 $q=1.2$ の時、上記の2つの効果のバランスが結晶性に対して最も良いために、長鎖アルキルエステルの種類によらず結晶化度が最も良いことを明らかにした。また、SAとAAの共重合組成比を固定し、架橋密度を変化させたゲルを合成した後、ゲルの膨潤度を一定にして架橋密度と結晶化度の関係について評価した。その結果、結晶化度はゲルの架橋密度が小さいほど大きくなった。このことは側鎖の長鎖アルキルエステル同士がパッキングする時、主鎖の運動性が良い（架橋密度が低い）ほど有利になるためであると結論づけられた。

第4章では、SAの含量を一定(25mol%)とし、そのほかの成分AAと2,2,2-Trifluoroethyl Acrylate(TFEA)との共重合組成比を変化させることで、ゲルの構造や熱的特性に及ぼす影響をTFEAの効果、延伸の効果、含水量の効果について検討した。短周期構造であるSA packingの面間隔はゲル中のTFEA含量や含水量に依存せず、0.4nmの値を示した。一方、長周期構造であるMain chain packingの面間隔はTFEA含量の増加に伴い減少し、やがて消失する。また、膨潤状態の方が乾燥状態よりも面間隔が大きくなった。ゲルを延伸すると、短周期構造は延伸方向に対し、垂直に配向し、長周期構造は平行かつ完全に配向する事が明らかとなった。ゲルの熱的特性である転移温度はTFEA含量が増大すると共に52°Cから40°Cに減少した。これらの結果をまとめると、TFEAとSAが部分的に相容化する事で、パッキングに寄与しているSA側鎖の長さが見かけ上減少するためである。

第5章では、第3章で合成したPoly(SA-co-TFEA-co-AA)ゲルの力学特性と形状記憶挙動について検討した。Poly(SA-co-TFEA-co-AA)ゲルのヤングはDSC測定時と同じ転移温度で 10^7 Paから 10^5 Paへ急激に減少した。またPoly(SA-co-TFEA-co-AA)ゲルの破断歪みはTFEA含量が増加すると共に減少するが、TFEA含量が少ないゲルでは応力緩和現象が見られた。サイクルでの応力—歪み曲線の測定をしてみると、TFEA含量が少ないゲルでは永久歪みがみられるが、それ以上では全く永久歪みが見られない。これらの結果をまとめると、TFEAを共重合させることにより、1) 転移温度を制御できる。2) 破断歪みが減少する。3) 理想的な弾性体に近づく。更にゲルを元の長さの1.3倍まで引っ張ったときの形状回復時間の測定ではTFEA含量が多いほど形状回復速度が速いことがわかった。これは先程述べたように、TFEAの様な優れたエラストマーを共重合することで、弾性的になった結果であり、より優れた形状記憶材料への改良に成功した。

最後に付録として、人工医療弁(人工肛門など)について概説し、Poly(SA-co-TFEA-co-AA)ゲルの人工弁への応用について検討した。2枚の板ゲルの間に重りを乗せた人工弁の実験から、第4章の結果と同様にTFEA含量が多いゲルほど重りの落下までの時間が短くなった。更に転移温度が40°Cに制御できるので、将来的には人工医療弁としての応用へむけて第1歩を踏み出すきっかけとなった。

著者は構造規則性高分子ゲルの構造形成や形状記憶挙動の系統的な解析を行い、従来にない新しい高分子ゲルに関する学術的・応用的に価値のある独創的な知見を得ている。

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があるものと認める。