

学 位 論 文 題 名

Complex Formation by Cascade Reaction of Zwitterionic Polymer-Polyelectrolytes

(Zwitterion 高分子-高分子間のカスケード反応によるコンプレックス形成)

学位論文内容の要旨

2種類の異なる高分子鎖が2次結合力で相互作用して集合したものを高分子間コンプレックス(またはポリイオンコンプレックス)といい、生体内反応および生合成過程の多くは高分子間の相互作用を介して行われている。例えば、抗体-抗原反応や酵素反応などであるが、これらの分子識別機構において高分子間コンプレックスの形成が本質的な部分を担っている。このことから生体高分子の集合体、すなわち高分子間コンプレックスは、あらゆる生命現象において重要な役割を果たしており、高分子間コンプレックスの研究は生命現象の本質を解明するために必要であろう。高分子ゲルは、高分子網目が溶媒で膨潤した構造を持ち、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。生体内にも細胞外マトリックスなどのゲル状態の構造体は存在し、生命活動の場として重要な役割を担っていると考えられる。生体系で起こる反応は、それぞれの状況に合わせて柔軟に適応できる必要があり、高分子-高分子、及び高分子ゲル-高分子の相互作用を理解することは、生命現象を理解するという学術的観点のみならず、新規材料の開発といった応用面に関しても重要な課題であるといえる。本研究では、側鎖に正負の電荷を合わせ持つ両性イオンポリマーである polyzwitterion を用いて、polyzwitterion-高分子電解質との相互作用について検討した。高分子電解質間の高分子間コンプレックスは化学量論的に反応が進むのに対し、polyzwitterion-ポリカチオンでは非化学量論的な反応が起こり、わずかなポリカチオンを polyzwitterion 溶液に添加すると polyzwitterion が大量に凝集する事が明らかとなった。高分子ゲル-高分子電解質の系においては、ポリカチオンゲルを polyzwitterion 溶液に浸漬すると polyzwitterion が非化学量論的に吸着することが明らかになった。また、ゲル合成時のテンプレートの親水性を変えることでゲル表面の物性を大きく変化させることができ、親水性テンプレートで合成したゲルと疎水性テンプレートで合成したゲルの表面弾性率と表面摩擦力が大きく異なり、ゲル表面の性質をテンプレートを交換するだけで制御することが出来ることを明らかにした(テンプレート効果)。

本論文は第1章の序論、第2章から第4章までの本論、および第5章の結論から構成されている。

第2章では、polyzwitterion である PDMAPS と高分子電解質との相互作用に関して記述した。PDMAPS に対し高分子電解質を少量添加すると、ポリアニオンやポリノニオンを添加した場合、PDMAPS の UCST はほとんど変化しないのに対し、ポリカチオンを添加した場合、特に主鎖荷電型ポリカチオンである ionene を添加すると UCST が劇的に変化し、大量の沈殿が生じる。これに

より PDMAPS の負電荷と正電荷を持つポリカチオンが静電的な相互作用によりコンプレックスを形成すると、コンプレックス中の PDMAP に新たな負電荷が生まれ、コンプレックスと溶液中の PDMAPS の負電荷が結合し、これを繰り返すことにより、非化学量論的なコンプレックス形成を起こすことが示唆された。

第3章では、高分子ゲル-polyzwitterion の相互作用について検討した。ポリアニオンゲルやポリノニオンゲルには PDMAPS は化学量論的な吸着量であったが、ポリカチオンである 3,3-アイオネンゲルの場合には、PDMAPS がゲルに過剰に吸着し、その吸着量が非化学量論的であることが明らかとなった。この吸着は線電気名相互作用により起こり、吸着反応は1次反応であり、3,3-アイオネンゲルに PDMAPS が吸着後、層状に PDMAPS が吸着していると考えられる。

第5章では、PDMAPS と剛直主鎖型高分子である PBDSTNa、弱電解質であるポリアクリル酸 (PAA) との相互作用について検討した。PDMAPS-PAMPS と比較すると、PDMAPS-PAMPS は塩溶液中で混合すると、還元粘度は減少していくが、PDMAPS-PBDSTNa は塩溶液中で混合すると、ある割合から還元粘度が増加することがわかった。PAMPS は塩溶液中では側鎖の電荷が遮蔽されて高分子鎖が広がれないため、PDMAPS と相互作用しにくくなるが、PBDSTNa は剛直なため塩溶液中でも電荷が遮蔽されにくく、その結果、PDMAPS と相互作用し、その結果粘度が増加するものと思われる。PBDSTNa 単独では 1.6wt%以上で見られる複屈折性が、PDMAPS を加える事で 0.5wt%でも見られるようになる。これは PDMAPS-PBDSTNa で相互作用すると、PBDSTNa がより配向しやすくなり、PBDSTNa 単独時よりも複屈折性を示しやすくなると考えられる。また PDMAPS-PAA 間の相互作用では pH が中性付近で還元粘度が増大した。これは pH が大きくなるにつれ、PAA が解離し、また中性付近では PDMAPS の両電荷が釣り合っているため、PAA の負電荷と PDMAPS の正電荷が静電的な相互作用でポリイオンコンプレックスを形成して粘度が増大する。

第4章では、高分子ゲル合成時に用いるテンプレート（鋳型）が表面諸性質に及ぼす影響について評価した。その結果、ゲル合成時のテンプレートの親水性を変えることでゲル表面の物性を大きく変化させることができた。親水性テンプレートであるガラスやマイカを鋳型として用いて合成したゲルと疎水性テンプレートであるテフロンやポリスチレンを鋳型として合成した高分子ゲルを比較すると、後者の方法で合成したゲル表面の膨潤度が高く、また表面弾性率と表面摩擦力を比較すると、後者の方が弾性率が低く、また摩擦力も低くなることが明らかになった。疎水性テンプレートで合成されたゲル表面は親水性テンプレートで合成されたゲルに比べ、柔軟で、架橋度の低い構造をとると考えられる。ゲル表面の性質を合成時のテンプレートを変えるだけで、変える事が出来ることが明らかにされた。

第5章では、以上の内容を総括して結論とした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長 田 義 仁
副 査 教 授 中 田 允 夫
副 査 教 授 川 端 和 重
副 査 助 教 授 龔 劍 萍

学 位 論 文 題 名

Complex Formation by Cascade Reaction of Zwitterionic Polymer-Polyelectrolytes

(Zwitterion 高分子－高分子間のカスケード反応によるコンプレックス形成)

学位論文は第1章の序論、第2章から第5章までの本論、および第6章の結論から構成されている。本論について以下にその要旨を述べる。

2種類の異なる高分子鎖が2次結合力で相互作用して集合したものを高分子間コンプレックス（またはポリイオンコンプレックス）といい、生体内反応および生合成過程の多くは高分子間の相互作用を介して行われている。例えば、抗体－抗原反応や酵素反応などであるが、これらの分子識別機構において高分子間コンプレックスの形成が本質的な部分を担っている。このことから生体高分子の集合体、すなわち高分子間コンプレックスは、あらゆる生命現象において重要な役割を果たしており、高分子間コンプレックスの研究は生命現象の本質を解明するために必要であろう。高分子ゲルは、高分子網目が溶媒で膨潤した構造を持ち、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。生体内にも細胞外マトリックスなどのゲル状態の構造体は存在し、生命活動の場として重要な役割を担っていると考えられる。生体系で起こる反応は、それぞれの状況に合わせて柔軟に適應できる必要があり、高分子－高分子、及び高分子ゲル－高分子の相互作用を理解することは、生命現象を理解するという学術的観点のみならず、新規材料の開発といった応用面に関しても重要な課題であるといえる。本研究では、側鎖に正負の電荷を合わせ持つ両性イオンポリマーである polyzwitterion を用いて、polyzwitterion－高分子電解質との相互作用について検討した。高分子電解質間の高分子間コンプレックスは化学量論的に反応が進むのに対し、polyzwitterion－ポリカチオンでは非化学量論的な反応が起こり、わずかなポリカチオンを polyzwitterion 溶液に添加すると polyzwitterion が大量に凝集する事が明らかとなった。高分子ゲル－高分子電解質の系においては、ポリカチオンゲルを polyzwitterion 溶液に浸漬すると polyzwitterion が非化学量論的に吸着することが明らかになった。また、ゲル合成時のテンプレートの親水性を変えることでゲル表面の物性を大きく変化させることができ、親水性テンプレートで合成したゲルと疎水性テンプレートで合成したゲルの表面弾性率と表面摩擦力が大きく異なり、ゲル表面の性質をテンプレートを変えるだけで制御することが出来ることを明らかにした（テンプレート効果）。

第2章では、polyzwitterion である PDMAPS と高分子電解質との相互作用に関して記述した。PDMAPS

に対し高分子電解質を少量添加すると、ポリアニオンやポリノニオンを添加した場合、PDMAPS の UCST はほとんど変化しないのに対し、ポリカチオンを添加した場合、特に主鎖荷電型ポリカチオンである ionene を添加すると UCST が劇的に変化し、大量の沈殿が生じる。これにより PDMAPS の負電荷と正電荷を持つポリカチオンが静電的な相互作用によりコンプレックスを形成すると、コンプレックス中の PDMAPS に新たな負電荷が生まれ、コンプレックスと溶液中の PDMAPS の負電荷が結合し、これを繰り返すことにより、非化学量論的なコンプレックス形成を起こすことが示唆された。

第3章では、高分子ゲル-polyzwitterion の相互作用について検討した。ポリアニオンゲルやポリノニオンゲルには PDMAPS は化学量論的な吸着量であったが、ポリカチオンである 3,3-ionene ゲルの場合には、PDMAPS がゲルに過剰に吸着し、その吸着量が非化学量論的であることが明らかとなった。この吸着は静電的相互作用により起こり、3,3-ionene ゲル表面に PDMAPS が吸着していると考えられる。

第4章では、PDMAPS と剛直主鎖型高分子である PBDSTNa、弱電解質であるポリアクリル酸 (PAA) との相互作用について検討した。PDMAPS-PAMPS と比較すると、PDMAPS-PAMPS は塩溶液中で混合すると、還元粘度は減少していくが、PDMAPS-PBDSTNa は塩溶液中で混合すると、ある割合から還元粘度が増加することがわかった。PAMPS は塩溶液中では側鎖の電荷が遮蔽されて高分子鎖が広がれないため、PDMAPS と相互作用しにくくなるが、PBDSTNa は剛直なため塩溶液中でも電荷が遮蔽されにくく、その結果、PDMAPS と相互作用し、その結果粘度が増加するものと思われる。PBDSTNa 単独では 1.6wt%以上で見られる複屈折性が、PDMAPS を加える事で 0.5wt%でも見られるようになる。これは PDMAPS-PBDSTNa で相互作用すると、PBDSTNa がより配向しやすくなり、PBDSTNa 単独時よりも複屈折性を示しやすくなると考えられる。また PDMAPS-PAA 間の相互作用では pH が中性付近で還元粘度が増大した。これは pH が大きくなるにつれ、PAA が解離し、また中性付近では PDMAPS の両電荷が釣り合っているため、PAA の負電荷と PDMAPS の正電荷が静電的な相互作用でポリイオンコンプレックスを形成して粘度が増大する。

第5章では、高分子ゲル合成時に用いるテンプレート（鋳型）が表面諸性質に及ぼす影響について評価した。その結果、ゲル合成時のテンプレートの親水性を変えることでゲル表面の物性を大きく変化させることができた。親水性テンプレートであるガラスやマイカを鋳型として用いて合成したゲルと、疎水性テンプレートであるテフロンやポリスチレンを鋳型として合成した高分子ゲルを比較すると、後者の方法で合成したゲル表面の膨潤度が高く、また表面弾性率と表面摩擦力を比較すると、後者の方が弾性率が低く、また摩擦力も低くなることが明らかになった。疎水性テンプレートで合成されたゲル表面は親水性テンプレートで合成されたゲルに比べ、柔軟で、架橋度の低い構造をとると考えられる。ゲル表面の性質を合成時のテンプレートを変えるだけで、変える事が出来ることが明らかにされた。

これを要するに、著者は高分子間コンプレックス形成における新しい反応を見だし、これにより、高分子ゲルへ自己修復能を付加できる可能性があり、これまでにないインテリジェントマテリアルの創製が期待でき、高分子科学への貢献は大なるものがある。

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。