

学 位 論 文 題 名

Self-Assembling Behaviors in Solutions and
Gels of a Semi-Rigid Polyelectrolyte PBDT

(水溶液中及びゲル中における半剛直高分子電解質 PBDT の自己組織化)

学位論文内容の要旨

生体内の含水秩序高分子構造（例えば、核酸やタンパク質などの生体高分子）のほとんどは剛直な高分子電解質であり、それらの電解質的な特有の性質によって高次構造を形成し、さまざまな優れた生体機能を実現している。しかしながら、これらの剛直な高分子電解質の高次構造形成の詳細はまだ充分に分かっていない。剛直な高分子電解質の集合・構造形成を研究することは生体内の構造形成に対する基礎知見を得る意味でも生体代替材料を人工的に開発する意味でも興味深い。

これまでに本研究室では合成高分子電解質である Poly(2,2'-disulfonyl-4,4'-benzidine terephthalamide (PBDT) に注目してきた。アニオン性高分子電解質である PBDT は剛直な主鎖を持ち、水溶液中において非常に低濃度でネマチック液晶が示されるだけでなく、数少ない水にも溶ける剛直な高分子であることから生体内の剛直高分子電解質のモデルとなると考えられる。本学位論文は PBDT の水溶液中の集合状態に着目し、それがポリマー濃度・添加塩濃度によってどのような変化するかを系統的に調べ、集合構造形成のメカニズムの理解を図った。その結果、添加塩の対イオン効果で PBDT 分子鎖同士の静電反発が有効に遮蔽されるため、巨大な網目状集合体構造が形成され、秩序性を失ってしまうことが明らかになった。この結果を踏まえ、我々は多価の添加塩を使って異方性ゲルの創製にも成功し、その液晶性を示すゲルの内部構造と異方的な性能を調べてみた。

本学位論文は第 1 章の序論、第 2 章から第 4 章の本論、第 5 章の結論から構成され、PBDT の水溶液中とゲル中の集合構造形成に新たな知見を与えている。その研究結果は以下のとおりである。

第 2 章では PBDT の水溶液中の自己組織構造のポリマー濃度・添加塩濃度の依存性を系統的に調べてみた。PBDT 水溶液の内部構造が、PBDT の濃度 C_p の変化によって、重なり合い濃度 C^* 以下、 $C^* \sim C_{LC}^*$ 及び C_{LC}^* (液晶発現濃度) 以上の三つの領域で変化することが分かった。 $C_p < C^*$ では PBDT が単分子鎖状態で存在しているが、 C^* を超えると C_{LC}^* 以下でも PBDT 分子が凝集構造を形成し、そのサイズは数百 nm に達した。また、PBDT 濃度を固定し塩を加えることによって分子鎖同士の静電反発が有効に遮蔽されるため、構造が大きく変

わる。 $C_P < C_{LC}^*$ では添加塩と化学量論比になる際、巨大な網目状集合体構造が臨界的に形成され、 $C_P > C_{LC}^*$ ではある塩濃度以上から液晶の秩序性を失ってしまうことが明らかになった。

第3章では、PBDTの存在下で同じくアニオン性電解質モノマーである 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) を用い非液晶性 PAMPS を合成することにより、新しい液晶ハイドロゲルが作製できた。さらに、磁場中で PBDT の含んでいるモノマー水溶液を重合させることで一方向に配向するハイドロゲルの創製にも成功した。得られたゲルについては単色の偏光顕微鏡パターンが観察されて一方向に配向したと考えられることから、各性能を評価してみたところ、磁場方向に沿った力学異方性と膨潤異方性が見出された。即ち、剛直な PBDT の分子鎖もしくは凝集体は磁場中で予め配向され、AMPS モノマーとの相互作用によってゲル内部の秩序性に寄与することが示唆された。

第4章では、第2章で得られた結果を踏まえ、一価カチオン塩の代わりに多価カチオン塩の PBDT に対する物理架橋効果を利用して異方的な構造と高力学性能を兼ね備える Double-Network (DN) ゲルの創製に成功した。我々は高分子量 PBDT を用いて物理架橋剤として働いた多価塩水溶液の PBDT 水溶液内への拡散方向をコントロールすることだけによってゲルの配向方向をコントロールすることができた。さらにこれらの PBDT ゲルを第一網目とし、その中に中性で柔らかい第二網目ポリマー PAAm (Polyacrylamide) を導入することによって元の配向方向を維持している液晶 DN ゲルが得られた。これらの DN ゲルについて液晶性と力学性能を評価したところ、ある PBDT 濃度範囲の組合下でゲルには塩溶液の拡散方向に沿って異方性が見られ、22 倍も超える高延伸性が現れた。また、SEM でゲル構造を観察したところ、こういう DN ゲル内部では一方向に配向している PBDT の棒状凝集体に小さな網目が大量に絡み付いている規則的な階層構造が明らかに観察された。即ち、多価イオンの存在下で PBDT の分子鎖もしくは凝集体は規則で巨大な網目構造をとっていて、さらなる DN 化にしても異方的な内部構造と力学性能がよく保持されたことが示唆された。

以上の結果より、次のように結果をまとめられる。1) 生体内の剛直高分子電解質のモデルとなる PBDT についてその水溶液中の集合構造形成と集合構造変化のメカニズムが解明された；2) 磁場をかけ PBDT を異方的に配列させることによりハイドロゲルを合成すると、ゲルには膨潤異方性と力学異方性を導入できることが分かった；3) PBDT 分子鎖と多価低分子塩同士の静電相互作用を利用して一方向に配向する物理ゲルの創製に成功し、さらに高力学性能と異方的な構造を兼ね備える Double-Network (DN) ゲルの創製にも成功した。このように、本学位論文は高分子電解質の水溶液中の集合構造に関する知見を基に高強度の DN ゲルに異方性を導入できたことから、筋肉のような異方的な収縮運動を示す高強度ソフト&ウェットマテリアルへの応用が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	龔 劍 萍
副 査	教 授	佐々木 直 樹
副 査	教 授	出 村 誠
副 査	准教授	古 川 英 光

学 位 論 文 題 名

Self-Assembling Behaviors in Solutions and Gels of a Semi-Rigid Polyelectrolyte PBDT

(水溶液中及びゲル中における半剛直高分子電解質 PBDT の自己組織化)

アニオン性の PBDT (Poly(2,2'-disulfonyl-4,4'-benzidine terephthalamide)) は剛直な主鎖を持つ数少ない水溶性の合成剛直高分子である。水溶液中において非常に低濃度でネマチック液晶が示され、そのため、生体剛直高分子電解質と類似し、多様な秩序構造形成が期待できる。本学位論文は PBDT の水溶液中の集合状態に着目し、それがポリマー濃度・添加塩濃度によってどのように変化するかを系統的に調べ、集合構造形成のメカニズムの解明を図った。その結果を踏まえ、多価添加塩を活用し異方性ゲルの創製にも成功した。

本学位論文は第 1 章の序論、第 2 章から第 4 章の本論、第 5 章の結論から構成され、PBDT の水溶液中とゲル中の集合構造形成に新たな知見を与えている。その研究結果は以下のとおりである。

第 2 章では PBDT の水溶液中の自己組織構造のポリマー濃度・添加塩濃度の依存性を系統的に調べた。PBDT 水溶液の内部構造が、PBDT の濃度 c の変化によって、重なり合い濃度 c^* 以下、 $c^* \sim c_c^*$ 及び c_c^* (液晶発現濃度) 以上の三つの領域で変化することを明らかにした。 $c < c^*$ では PBDT が単分子鎖状態で存在しているが、 c^* を超えると c_c^* 以下でも PBDT 分子が凝集構造を形成し、そのサイズは数百 nm にも達する。また、PBDT 濃度を固定し塩を加えることによって分子鎖同士の静電反発が有効に遮蔽されるため、構造が大きく変わる。 $c < c_c^*$ では化学量論比の塩を添加する際、巨大な網目状集合体が臨界的に形成され、 $c > c_c^*$ ではある塩濃度以上から液晶の秩序性を失ってしまうことを明らかにした。

第 3 章では、わずかの液晶性分子 PBDT の存在下で非液晶性のアニオン性電解質である 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) を重合し、新しい液晶ハイ

ドロゲルが合成できることを発見した。さらに、磁場中で PBDT の含んでいる AMPS モノマー水溶液を重合させることで一方向に配向するハイドロゲルの創製にも成功した。ゲルの性能を評価したところ、一方向配向による力学異方性と膨潤異方性が見出された。即ち、剛直な PBDT の分子鎖もしくは凝集体は磁場中で予め配向され、AMPS モノマーとの相互作用によってゲル内部の秩序形成に寄与することが示唆された。

第 4 章では、第 2 章で得られた結果を踏まえ、一価カチオン塩の代わりに多価カチオン塩の PBDT に対する物理架橋効果を利用して異方的な構造と高力学性能を兼ね備える Double-Network (DN) ゲルの創製に成功した。筆者は物理架橋剤として働く多価塩を高分子量の PBDT 水溶液内へ拡散させ、物理架橋の PBDT ゲルを得ることに成功した。さらに、多価塩の拡散方向に沿って、剛直な PBDT 分子が並ぶことを発見した。この現象を利用して、多価塩の拡散方向をコントロールすることだけによってゲル中の PBDT の配向方向をコントロールすることができた。さらにこれらの PBDT ゲルを第一網目とし、その中に中性で柔らかい第二網目 PAAm (Polyacrylamide) を導入することによって元の配向方向を維持したままの液晶 DN ゲルが得られた。これらの DN ゲルについて液晶性と力学性能を評価したところ、ある PBDT 濃度範囲でゲルには塩溶液の拡散方向に沿って異方性が見られ、22 倍も超える高延伸性が現れた。また、SEM でゲル構造を観察したところ、これらの DN ゲル内部では一方向に配向している PBDT の棒状凝集体に小さな網目が大量に絡み付いている規則的な階層構造が明らかに観察された。即ち、多価イオンの存在下で PBDT の分子鎖もしくは凝集体は規則で巨大な網目構造をとっていて、DN 化にしても異方的な内部構造と力学性能がよく保持されていることが示唆された。

以上の結果より、著者は、次のようなことを明らかにした。1) 生体内の剛直高分子電解質と似ている PBDT について、その水溶液中の集合構造の形成と変化のメカニズムが解明された；2) 磁場で PBDT を異方的に配列させながら非液晶性なモノマーを重合すると、膨潤異方性と力学異方性を示すハイドロゲルが合成できることが分かった；3) PBDT 分子鎖と多価低分子塩との静電相互作用を利用して一方向に配向する物理ゲルの創製に成功し、さらに高力学性能と異方的な構造を兼ね備える Double-Network (DN) ゲルの創製にも成功した。このように、本学位論文は高分子電解質の水溶液中の集合構造に関する知見を基に高強度の DN ゲルに異方性を導入できた。この成果は、筋肉のような異方的な収縮運動を示す高強度ソフト&ウェットマテリアルへの応用が期待される。

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。