	ますい　なおき
氏　　名	増　井　直　樹
学位(専攻分野)	博　　士（工学）
学位記番号	博甲第２８９号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規程第３条第３項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　機能科学専攻
学位論文題目	Small-angle Neutron Scattering and Dynamic Light Scattering Studies on Microstructure and Inhomogeneities in Polymer Gels
	(主査)
審　査　委　員	教　授　功刀　滋
	教　授　野村　春治
	教　授　猿山　靖夫
	教　授　柴山　充弘

論文内容の要旨

本論文は全四章から構成されている。

第一章、第二章では架橋点の導入方法と不均一性との相関関係についてポリN-イソプロピルアクリルアミド（PNIPA）ゲルを用い、小角中性子散乱（SANS）測定や動的光散乱（DLS）測定、膨潤挙動などから検討している。ここでは研究対象ゲルとして、架橋剤によってゲル化させた化学架橋ゲルと放射線照射によってゲル化させたγ線架橋ゲルを取り上げている。

第一章では導入された架橋点が不均一性に与える影響について詳細に検討するため SANS 測定結果を Panyukov-Rabin 理論を用いて検討し、ゲル内部に導入可能な臨界架橋数や架橋点間重合度などに架橋方法に起因する大きな差を確認している。

第二章では、前章の結果が架橋方法に依存した有意な差であるのか、またはゲル調製条件に依存した結果であるのかを検証するため、異なる温度において放射線架橋ゲルを調製し、微細構造とダイナミクスについて検討している。その結果、化学架橋ゲルでは高分子ゲル内に本来備わっている濃度不均一性に加え、架橋点の偏在による過剰な不均一性が存在することを明らかにした。

一方、第三章、第四章では疎水性モノマーである 12-アクリロイルオキシドデカン酸（12-acryloyloxydodecanoic acid）と親水性モノマーであるアクリル酸（acrylic acid）の両成分からなる両親媒性ゲルについて有機溶媒/水系における微細構造変化を SANS 測定、DLS 測定および膨潤実験から検討を加えている。

第三章では水中において疎水性モノマーが形成している疎水性凝集構造を SANS 測定により観測し、プロピオン酸水溶液、1-プロパノール水溶液で異なった凝集部分の崩壊を確認し、この結果から疎水性凝集部における水素結合の重要性について議論している。

また第四章では疎水性凝集による不均一性の変化と物性との相関関係について議論するため、アルコール/水中において疎水性相互作用がミクロ・マクロ構造に与える影響について検討し、その結果ゲル内部で作用している疎水性相互作用及び水素結合などが膨潤挙動や微細構造変化と強い相関を有していることを示した。

以上の研究を通して、ゲルにおける架橋点は機能応答性や構造不均一性と密接な関係があり、また調製段階における様々な状況を内部構造に記憶させる機能をもつことを明らかにした。また、本論文により、ゲル構造において架橋点の分布が構造不均一性に強く影響するが、ダイナミクスやマクロな挙動など機能応答性においては架橋点の導入方法にあまり依存しない事、架橋点以外にも疎水相互作用などによって凝集体を形成する複雑なゲルの場合では、凝集体を形成する相互作用が微細構造変化や膨潤挙動に重要な役割を果たしていることを解明した。

論文審査の結果の要旨

高分子ゲルは三次元の高分子ネットワークと大量の溶媒から構成される物質であり、液体と固体双方の性質を兼ね備えている。高分子ゲルの組成は90%以上が溶媒であるにも関わらず、弾性や形態保持などの固体的な性質を示すことは、基礎科学的な側面のみならずコンタクトレンズや吸水剤、医用材料など数多くの応用的側面からも注目を浴びてきた。

さらに、高分子ゲルは、液体的性質と固体的性質の両方を兼ね備えているため、外部刺激に応答して体積、色、物理的強度を自由に変えることができるが、この応答機能性を実用材料に応用する試みが、近年種々の分野で見られるようになってきた。一方、生体高分子であるタンパク質を模倣したモデル高分子を合成高分子により設計し、その検討を通じてタンパク質の変性作用や秩序構造維持に関する情報を得る研究にも展開されている。

しかし、高分子ゲルを利用した新規な機能性材料の開発にはゲルの機能性と強い相関関係を持つゲルの微細構造、つまり構造における不均一性を明らかにしなければならない。

ゲルが有する不均一性には、凍結構造に由来する空間不均一性、架橋による結合の不均一性に由来する幾何学的不均一性、そして動的な濃度揺らぎに由来する運動不均一性など様々なものがあるが、これらゲルの構造不均一性はゲル化方法（架橋方法）やゲル化の際の諸条件（温度・溶媒など）が関係する、架橋点の不均一分散性に由来している。

本論文はいくつかのタイプの高分子ゲルについて、高分子の一次構造と不均一性およびマクロな物性間の相関関係について理解を深めることを目的としている。

具体的には、

１）　一般的な感熱応答性ゲルとして知られている N-isopropylacrylamide（PNIPA）ゲルと、

２）　側鎖に長鎖脂肪酸を有する 12-acryloyloxy-dodecanoic acid（ADA）と acrylic acid（AA）との疎親水性共重合ゲル（ADA/AA gel）

を対象として取り上げ、小角中性子散乱（SANS）や動的光散乱（DLS）、膨潤挙動などの測定を行うことにより種々の物性値を決定し、その結果を主に Panyukov-Rabin 理論を用いて解析して、ゲルのマクロな物性に与えるミクロ構造の不均一性の影響について明らかにしている。

本論文は感熱応答性ゲルの基盤的知見を提供し、今後の同分野における基礎研究の発展に資する内容を提示するとともに、今後の広範な産業的応用につながる有用な知見を与えている。

以下に示すように、申請者はすでに 4 編の原著論文（いずれもレフリー制）を完成しており、うち 2 編が刊行済み、また 2 編が投稿・審査中である。刊行済みのうちの 1 編において筆頭著者

となっている。

1) Norisuye, T., Masui, N., Kida, Y., Ikuta, D., Kokufuta, E., Shibayama, M.
"Small Angle Neutron Scattering Studies on Structural Inhomogeneities in Polymer Gels: Irradiation Cross-linked Gels vs Chemically Cross-linked Gels"
Polymer, **43**, 5289 – 5297 (2002)

2) Kida, Y., Masui, N., Norisuye, T., Miyata, Q.T., Maekawa, Y., Yoshida, M., Shibayama, M.
"Studies on Two Types of Build-in Inhomogeneities for Polymer Gels: Frozen Segmental Concentration Fluctuations and Spatial Distribution of Cross-links",
Submitted to Macromolecules.

3) Masui, N., Ikkai, F., Karino T., Naito, S., Kunugi, S., Kurita, K., Shibayama, M.
"Small-Angle Neutron Scattering Study on Selective Solvation of Poly (12-acryloyloxy-dodecanoic acid-*co*-acrylic acid) Gels in Mixed Solvents"
Langmuir, **18,** 5092 – 5098 (2002).

4) Ikkai, F., Masui, N., Karino, T., Naitou, S., Kurita, K., Shibayama, M.
"Swelling Behavior and Microstructure of Poly (12-acryloyloxydodecanoic acid-*co*-acrylic acid) Gels in Ethanol / Water System"
Submitted to Langmuir.