

| | |
|----------|--|
| 氏名 | 齊藤 梓 |
| 学位(専攻分野) | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 博理理甲 第24号 |
| 学位授与の日付 | 2014年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則(昭和28年4月1日 文部省令第9号) 第4条第1項該当 |
| 学位論文題目 | ゲルの体積相転移における架橋剤の役割 |
| 論文審査委員 | 主査教授 西尾 泉 副査教授 宮野 雅司 副査教授 田代 朋子 副査准教授 三井 敏之 副査 山形大学教授 古川 英光 |

論文の内容の要旨

齊藤 梓

ゲルとは、架橋剤によって架橋された高分子が三次元の網目構造をつくり、それが溶媒を吸収して膨潤したものである。ゲルの興味深い側面の一つに、相転移がある。ゲルは、温度、溶媒、pH などによって不連続で可逆的な体積変化を示すことが知られている。これをゲルの体積相転移という。体積相転移を示す最も簡単なゲルとして、*N*-isopropylacrylamide (NIPA) を主鎖とするゲル (NIPA ゲル) がよく知られている。このゲルは、水を溶媒とする場合、高分子が持つ疎水基と水との間にはたらく疎水性相互作用によって、温度変化による体積相転移を示す。NIPA ゲルの温度により体積が変化する性質は、ドラッグデリバリーシステムや人工筋肉などへの応用が期待されている。しかし、体積変化量の小ささ、変化速度の遅さ、力学的な弱さによって応用が制限されている。これらのゲルの欠点を改良し、応用の幅を広げるために、様々な架橋剤が開発されている。例えば、環状分子の穴を棒状の分子が貫通した構造の poly rotaxane を架橋剤として NIPA ゲルを合成すると、架橋点が動くゲルを作ることができ、体積の変化速度が非常に速くなる。層状粘土鉱物の Laponite は一つの結晶で非

常に多くの NIPA 鎖を架橋する。この架橋剤を使って NIPA ゲルを合成すると、力学的に強いゲルとなり、体積の変化が大きくなることが報告されている。より広く応用するためには、ゲルの体積と温度の関係を調べるのが重要であり、また、架橋剤がゲルの体積相転移に与える影響を調べる必要がある。本研究では、架橋剤の手の数（1つの架橋剤が架橋する高分子鎖の数）に注目して、それが体積変化に与える影響を研究した。

まず、一般的なゲルの体積と温度の関係を調べるために、典型的な架橋剤 *N,N'*-methylenebisacrylamide (BIS) を使って合成されたゲルの体積相転移、臨界現象について研究した。体積の逆数である密度と温度の関係を表す臨界指数 β を直接測定し、ゲルの臨界現象を他の系と比較することで、ゲルの体積と温度の関数に関する理解を深めた。次に、架橋剤の手の数の影響を調べるために新しく trisacrylamine (TRI) を NIPA ゲルの架橋剤として導入した。BIS 架橋剤がビニル基を 2 つ持っているため、1 つの分子で 4 本の NIPA 鎖を架橋するのに対して、TRI 架橋剤はビニル基を 3 つ持っているため、1 つの分子で 6 本の NIPA 鎖を架橋する。TRI 架橋ゲルは、BIS 架橋ゲルよりも大きな体積相転移を示した。この結果を一つのパラメータを使って議論するために、平均架橋点間距離 L を定義した。 L の小さい領域では、転移幅は L が大きくなるにつれて増加した。しかし、 L の大きい領域では、転移幅は飽和した。様々な測定から、 L の大きい低架橋度の TRI 架橋ゲルは、不均一な構造を持ち、その不均一性が体積相転移を抑制しているのではないかと考えた。そこで、手の数が非常に多い架橋剤 Laponite を使って、ゲルの体積相転移と不均一性の関係を調べた。

第一章では、一般的なゲルについて説明し、本研究で使われる専門的な語彙を定義し説明する。

第二章では、BIS で架橋された NIPA ゲルの相転移点の近傍で観測された特異的な現象について記述する。臨界点の近傍では、密度の揺らぎが大きくなる臨界揺動とそれに伴う系の白濁（臨界タンパク光）が見られ、また、臨界点に近づくにつれて応力緩和が遅くなる、臨界スローイングダウンが見られる。臨界現象は、臨界指数を使っていくつかのユニバーサリティクラスに分類できる。本章では、NIPA ゲルの臨界指数を実験的に測定する方法及び、結果について述べる。ゲルをある濃度の塩化ナトリウム水溶液とともに密封することで、空気を半透膜としてゲルに一定の浸透圧を加え

ることができる。この方法によって、NIPA ゲルの一定の浸透圧での状態方程式（等浸透圧線）と体積相転移の共存曲線を得、このゲルの共存曲線から臨界指数 β を求めた。ゲルについての臨界指数 β は世界で初めて実験的に求められた。臨界等浸透圧曲線に最も近い等浸透圧曲線から δ を求めて、実験的に求められた β 、 δ とスケーリング関係式から a と γ を算出した。この結果は、先行研究からスケーリング則を使って決定された値と非常によく一致し、また、その精度ははるかに高い。臨界指数 β と共存曲線から、ゲルにかかる浸透圧と転移幅の関係が明確になった。また、ゲルのユニバーサリティクラスは気液相転移に近いと考えられる。

第三章では、NIPA ゲルの体積相転移における架橋剤の手の数の影響について述べる。新しく TRI 架橋剤を導入し、この分子で架橋したゲル（TRI 架橋ゲル）と BIS 架橋ゲルの体積相転移を比較した。まず、それぞれの架橋剤で様々な全濃度、架橋度をもつ試料を合成し、ゾルゲル境界を調べた。次に、ゾルゲル境界に近い低架橋度のゲルを合成し、それらの膨潤曲線を測定した。TRI 架橋ゲルは、BIS 架橋ゲルと同様に約 33°C で不連続な体積相転移を示した。さらに、BIS 架橋ゲルよりも大きな転移幅を示した。溶媒中に架橋剤が均一に分散していると仮定して平均架橋点間距離 L を計算し、この L を使って体積相転移を統一的な説明を試みた。 L がある値以上になると不連続な転移が見られ、 L が小さい領域では、転移幅は L の約 0.40 乗に比例して増加した。この結果は、 L が大きいと膨潤状態でより大きく膨潤でき、転移幅が大きくなるという考え方で説明できる。しかし、 L が大きい領域では、転移幅の飽和が見られた。これは、ゲル内の不均一性が大きくなり、高分子鎖が密の部分から徐々に転移が起こり、体積変化が連続的になったと考えた。

第四章では、TRI 架橋ゲルの物性について述べる。前章で新たに合成された TRI 架橋ゲルは 6 本の手を持つ架橋剤によって合成された。しかし、手が 4 本の BIS 架橋ゲルとゾルゲル境界を比べると TRI で架橋した方が 10 倍以上低い架橋度でゲル化し、本当に手が 6 本の架橋剤として機能しているのかという疑問が生じた。本章では、ゲルの動的光散乱、応力緩和を測定し、TRI 架橋ゲルの物性を調べることを目的とした。動的光散乱の測定結果では、TRI 架橋ゲルの方が BIS 架橋ゲルより網目サイズの分布にばらつきがあることが分かった。応力緩和の測定結果から、TRI 架橋ゲルは、BIS 架橋ゲルよりも 2 倍以上長い緩和時間が観測され、ダングリング鎖の絡まりがほどけ

るのに時間がかかっていると考えられる。これらの結果から、TRI 架橋ゲルは、TRI 同士が結合している部分が多く、一か所で6本以上の手を持つ架橋剤のような架橋構造をしていると考えられる。前章で見られた転移幅の飽和は、この不均一性によるものと考えられる。

第五章では、NIPA ゲルの体積相転移における架橋剤による不均一性の影響について述べる。不連続な体積相転移を示す BIS 架橋ゲルの架橋剤の一部を Laponite に置き換えたゲルを合成し、膨潤曲線を測定した。Laponite は、層状粘土鉱物に分類され、水中では約2000個の単位セルから成る直径25nm、厚さ1 nm の円盤状の結晶として存在する。結晶表面の負の電荷によって、一つの結晶で BIS 等に比べて非常に多くの NIPA 鎖を架橋すると考えられている。BIS と Laponite それぞれで架橋したゲルのゾルゲル境界の測定結果から、Laponite は単位セル1つで BIS とほとんど同じ手の数と推定した。そこで、Laponite の単位セル1つと BIS 1分子とを対応させて、BIS 架橋ゲルの架橋剤の一部を Laponite に置き換える、(つまり、Laponite の結晶を1つ増やすごとに BIS 架橋剤を2000個減らす) ことにより、不均一性を定量化した。Laponite の割合が40%までは、Laponite の割合の上昇に伴って転移幅が増加した。これは、Laponite の割合を増やしたことで架橋剤の数が減り、架橋点間距離が大きくなったためと考えられる。しかし、それ以上 Laponite の割合を増やしても、架橋点間距離が大きくなっているにもかかわらず転移幅は増加せず、飽和した。これは、不均一性による体積相転移の抑制と考えられる。しかし、Laponite の割合が80%でもゲルは不連続な体積相転移を示したので、ゲルの体積相転移は不均一性に対して強靱であると考えられる。

第六章では、本論文のまとめと今後の展望を述べる。

発表論文

本研究に関する論文

【学術雑誌】

(査読のあるもの)

1. K. D. Arai, A. Saito, K. Ito, Y. Uematsu, T. Ueno, Y. Fujii, and I. Nishio

Isobars, the coexistence curve, and the critical exponent β of *N*-isopropylacrylamide gels

obtained using a simple experimental method

Physical Review E,87, 022603 (2013)

2. A. Saito, J. Kimura, Y. Fujii, and I. Nishio

Volume phase transition of *N*-isopropylacrylamide gels crosslinked by a crosslinker with six hands

Physical Review E,88, 062601 (2013)

3. A. Saito, C. Nagamuta, Y. Fujii, and I. Nishio

Volume phase transition of *N*-isopropylacrylamide gels crosslinked by mixture of *N,N'*-methylenebisacrylamide and Laponite

執筆中 (2013)

【国際会議議事録】

(査読の無いもの)

International Soft Matter Conference 2013 (2013年9月、Sapienza University, Rome, Italy)

"Effects of Crosslinker Functionality on the Volume Phase Transition of Gel" (POL-1564)

Azusa Saito, and Yasuhiro Fujii, and Izumi Nishio

【その他】

日本物理学会2010年秋季大会 (2010年9月23-26日、大阪府立大学)

「浸透圧によるゲルの体積相転移：共存曲線の臨界指数 β の決定」(領域12、24pTB-10)

新井康平、齊藤梓、藤井康裕、西尾泉

「ゲルの体積相転移における架橋剤の影響について」(領域12、24pTB-11)

齊藤梓、新井康平、藤井康裕、西尾泉

日本物理学会2011年秋季大会 (2011年9月、富山大学)

「浸透圧によるゲルの体積相転移：共存曲線の臨界指数 β の決定 II」(領域12、23aJF-13)

西尾泉、新井康平、齊藤梓、藤井康裕

「6本の手を持った架橋剤を使ったゲルの体積相転移」(領域12、23aJF-11)

齊藤梓、木村純二、藤井康裕、西尾泉

「手の数の異なる架橋剤を混合したゲルの体積相転移と不均一性」(領域12、23aJF-

12)

齊藤梓、藤井康裕、西尾泉

日本物理学会2012年秋季大会（2012年9月、横浜国立大学）

「NIPA ゲルの体積相転移における架橋剤の手の数の影響Ⅱ」（領域12、18pAB-11）

齊藤梓、木村純二、藤井康裕、西尾泉

日本物理学会第68回年次大会（2013年3月、広島大学）

「NIPA ゲルの体積相転移における架橋剤の手の数の影響Ⅲ」（領域12、26pXZC-1）

齊藤梓、木村純二、藤井康裕、西尾泉

日本物理学会2013年秋季大会（2013年9月、徳島大学）

「NIPA ゲルの応力緩和における架橋剤の手の数の影響」（領域12、27aKP-4）

齊藤梓、藤井康裕、西尾泉

審査の結果の要旨

齊藤 梓氏の学位論文「ゲルの体積相転移における架橋剤の役割」は6章より構成されている。以下各章について述べる。

第1章

第1章では、高分子ゲルについての紹介と、これまでの基礎研究や応用への展開が紹介されている。ここでは、特に齊藤氏が最も強い興味を抱いている、ゲルの「体積相転移」について詳しく紹介されている。

高分子ゲルは、「架橋剤によって架橋された高分子が3次元的な網目構造を作り、それが溶媒を吸収して膨潤したもの」である。この系において1980年にMITのT. Tanaka によって臨界現象の一つである「体積相転移」が実験的に初めて発見された。これは温度、溶媒、pH等の微小な変化でゲルの体積が不連続に変化する現象であり、その特異性から「体積相転移」という名称を与えられている。

この体積相転移をするゲルの中で、最もシンプルな系が本論文で主役を務めているN-イソプロピルアクリルアミド—水系の高分子ゲルである。この系は単純な水を溶媒にし、温度変化のみで体積相転移を起こすことで知られており、現在までに様々な研究が行われて来ているが、特に注目すべき点はゲルの臨界指数 α および δ が、やはりMITのT.Tanakaのグループによって決定されていることである。

第2章

第2章ではこの系の臨界指数 β および δ の実験的な測定方法と、その結果について述べている。ゲルの臨界指数を測定するため、齊藤氏はゲルに直接圧力をかける方法を開発している。ゲルに普通の方法で圧力をかけると、ゲルの溶媒に圧力をかけることになり、ゲルのネットワークに圧力をかけることが出来ない。この為にゲルを正の浸透圧を持った食塩水に触らないように空気中に吊るして、全体を密閉することにより、食塩水中の水分子の化学ポテンシャルと、空気中の水分子の化学ポテンシャルと、ゲル中の水分子の化学ポテンシャルが等しくなり、ゲルの感じる浸透圧が食塩水のそれと等しくなることを使ってゲルに浸透圧をかけることに成功している。これは見方を変えれば、空気がゲルから蒸散できる水分子は透過させるが蒸散できないナトリウムイオンや塩素イオンを通過させない、無限にフレキシブルな半透膜として機能していることになる。

この方法を使うことにより、ゲルに様々な浸透圧をかけることが可能になり、ゲルの等浸透圧曲線群を得ることに成功している。不連続な体積相転移をするゲルに浸透圧を加えて行くと、圧力が高くなったところで気体と液体の密度差が小さくなって、臨界点で消滅するのとちょうど同じことがゲルで実現できる、すなわち、ゲルの臨界点を見いだすことが出来ることになる。

この方法を使って、ゲルの共存曲線と臨界点を決定し、実験的に初めてゲルの臨界指数 β を得ることに成功し、また臨界点の極近傍を通る等圧曲線から状態方程式の臨界指数 δ を決定することに成功している。これらの結果はTanaka等が臨界指数 a および δ を実験的に求めてスケーリング則を使って求めた β と非常に良く一致しているばかりか、精度は格段に上がっている結果となっている。この結果、Tanaka等の求めたものと合わせて、3個の臨界指数が実験的に求められたことになり、臨界現象の理解においても大変重要である。

これらの結果から臨界指数だけを見たときには、ゲルのユニバーサリティクラスは、気液相転移のそれに非常に近いものになっていることを齊藤氏は指摘している。

この内容はアメリカ物理学会誌 Physical Review E (論文(1))に発表され高い評価を得ている。

第3章

第3章では、ゲルのトポロジーを変え、その体積相転移に与える影響を調べる為に

新しい架橋剤 trisacrylaminomethane (TRI) の導入について述べている。ゲルの作製には架橋が必要であるが、その違い、特に架橋剤が結合することの出来る高分子の本数とゲルの体積相転移との関係は未だ明らかにされていない。

一般的に、体積相転移の転移の幅（不連続な転移の両端における密度比）と架橋剤の関係はあまり議論されていない。この幅を大きくする手段は、ゲルの高分子鎖に電荷を持たせて、それが電気的中性を保つ為にゲルから出て行けないことを使って内部からゲルを膨潤させる方向の浸透圧をかけることが一般的であるが、この方法はゲルの周りの塩濃度や pH に体積相転移の幅が強く影響され、応用上の問題が多い。

この問題を本質的に改善する為には、ゲルネットワークの構造を変えることにより、転移の幅を制御することが必要であるとの考えから、今までの4本の高分子を架橋できる架橋剤に比べて、新しく6本の高分子を架橋できる TRI 架橋剤を使ったゲルを合成し、この系での体積相転移について研究を行い、TRI 架橋剤を使ったゲルが4本の手を持つ BIS 架橋剤を使ったゲルに比べて大きな転移幅を持つことを実験的に示している。

さらに、この結果を説明する為に平均架橋点間距離 L を導入し定性的ではあるがこの結果を説明することに成功している。しかしながら、TRI 架橋剤については BIS 架橋剤の約 $1/10$ 以下の濃度でゲル化を可能にしていることや、 L に対する転移幅の飽和、減少などのいくつかの不可解な点があることも指摘している。この結果は、6本の手を持つ架橋剤を使ったゲルで厳密な意味での体積相転移を最初に報告した例となっている。

第4章

第4章では TRI 架橋ゲルの物性についてゾル - ゲル境界の測定、動的光散乱法、ゲルを引き延ばした時の応力緩和等を測定し、TRI 架橋ゲルの内部の構造について議論している。

ゾル - ゲル境界の測定は高分子 + 架橋剤の全濃度を一定にして、架橋剤の濃度を変化させて求めることが出来る。前述の様に TRI 架橋剤を使った系では、BIS 架橋剤を使った系に比べて約 $1/10$ 以下の架橋剤の濃度でゲル化することが確認された。これは TRI 架橋剤が単なる6本の手を持った架橋剤としてではなく、TRI 架橋剤が集合して20本以上の手を持った架橋剤として振る舞っていることを示唆している。

また、動的光散乱 (Dynamic Light Scattering) による測定でも、この架橋剤の集合

によると考えられる非常にゆっくりとした緩和過程が測定され、また、ゲルの応力緩和過程においても、TRI 架橋ゲルが BIS 架橋ゲルに比べて、数倍遅い緩和をすることから、TRI ゲルの持つ不均一性の大きさが BIS 架橋ゲルに比べて非常に大きいことが示唆された。

この結果に基づいて、TRI 架橋ゲルの持つ不均一性が、このゲルの体積相転移を抑制する方向に働いていると結論づけている。

また、低い値から架橋度を上げてくると、ある架橋度に対応した架橋点間距離 L_0 から不連続な体積相転移が見られるが、この転移幅が $|\rho_d - \rho_s| \propto |L - L_0|^a$ と書け、この時の指数 a が第 2 章で求めた β と同じ値になることを示し、指数 β が非常にユニバーサルな値であることを示している。

これらの結果はアメリカ物理学会誌 Physical Review E (論文 (2)) に発表され高い評価を得ている。

第 5 章

第 5 章ではゲルが本質的に持つ「不均一性」と体積相転移について議論し、実際に非常に手の数の多い粘土状化合物である Laponite を Bis 架橋剤と混合して使用し、ゲルに極端な不均一性を導入することにより、体積相転移の幅が抑制され、さらには消滅することを示している。ここではパーコレーション理論とゲル化の関係から架橋度とゲルの持つ不均一性についても議論している。

この結果は Sapienza, Universita di Roma (ローマ大学) で開かれた国際学会 International Soft Matter Conference 2013 で発表され高い評価を受けており、現在学術誌に投稿中である。

第 6 章

第 6 章では以上の総括と今後の見通しについて述べている。

以上のように、本論文はゲルの臨界指数 β を初めて実験的に導出し、ゲルの性質に対する本質的理解を深めた。また、本論文で導入された平均架橋点間距離 L は、ゲルの転移幅の指標となり、ゲルの応用に大きく貢献するものである。

よって、本委員会は本論文が博士 (理学) の学位論文として適切であると判断した。

関連論文

1. K. D. Arai, A. Saito, K. Ito, Y. Uematsu, T. Ueno, Y. Fujii, and I. Nishio
Isobars, the coexistence curve, and the critical exponent β of *N*-isopropylacrylamide gels obtained using a simple experimental method
Physical Review E, 87, 022603 (2013)
2. A. Saito, J. Kimura, Y. Fujii, and I. Nishio
Volume phase transition of *N*-isopropylacrylamide gels crosslinked by a crosslinker with six hands
Physical Review E, 88, 062601 (2013)
3. A. Saito, C. Nagamuta, Y. Fujii, and I. Nishio
Volume phase transition of *N*-isopropylacrylamide gels crosslinked by mixture of *N,N'*-methylenebisacrylamide and Laponite
投稿中 (2013)

国際会議

International Soft Matter Conference 2013 (2013年9月、Sapienza, Universita di Roma, Italy)
"Effects of Crosslinker Functionality on the Volume Phase Transition of Gel" (POL-1564)
Azusa Saito, and Yasuhiro Fujii, and Izumi Nishio