HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Phase Separation Dynamics of Aqueous Thermo-responsive Polymer Solutions Studied by a Laser-induced Temperature Jump Method Combined with Transient Photometry [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	多田, 貴則
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第12322号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/61834
Rights(URL)	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Takanori_Tada_review.pdf (審査の要旨)

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　　博士（理学）　　氏名　多田　貴則

審査担当者　主査　教　授　佐田　和己
副査　教　授　喜多村　昇
副査　教　授　村越　　敬
副査　教　授　長谷川靖哉
副査　准教授　三浦　篤志
副査　教　授　坪井　泰之（大阪市立大学大学院理学研究科）

学　位　論　文　題　名

Phase separation dynamics of aqueous thermo-responsive polymer solutions studied by a laser-induced temperature jump method combined with transient photometry
（レーザー温度ジャンプ型過渡透過光計測法による
温度応答性高分子水溶液の相分離ダイナミクスの研究）

代表的な温度応答性高分子であるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)（PNIPAM）は水中での温度上昇に応答してコイルーグロビュール構造転移を起こし、水溶液はこれに伴ってグロビュール鎖の凝集により水リッチ相と高分子リッチ相へと巨視的に相分離する。PNIPAM 水溶液の温度応答相転移・分離における高分子鎖の構造変化に関する研究はこれまで豊富に蓄積されてきたが、現象を特徴づける重要なパラメータの一つである相分離速度に関する知見は十分に得られていないのが現状である。相分離速度の決定と解析は相分離機構の解明に不可欠なだけではなく、温度応答性高分子を基盤とした新規材料開発に向けた重要な基盤となる。本研究においては、PNIPAM 水溶液の相分離の動的過程を明らかにする手法として「レーザー温度ジャンプ型過渡透過光計測法」を導入した。その上で、相分離速度がどのような因子に依存しているかを解明することを目的とし、レーザー温度ジャンプ法に基づき、相分離挙動を支配する重要な因子である高分子の濃度、分子量、および立体規則性が相分離速度や高分子の高次構造に及ぼす影響を明らかにすると共に、実験結果から相分離機構を考察している。

第１章では研究の背景となる温度応答性高分子と相分離機構の概略と共に、本研究の目的を述べている。第２章では、本研究で用いたレーザー温度ジャンプ法、単一光子イメージング法、蛍光相関分光法等の実験手法の概略を述べている。第３章では、PNIPAM 水溶液の相分離速度を特徴付ける最も基本的なパラメータである PNIPAM の濃度と分子量の効果について検討した結果を述べている。分子量 28,000 ~ 93,000 の PNIPAM を用いた場合、相分離速度は分子量によらず濃度増加に伴い速くなり、ある臨界濃度以上で一定値に収束する。濃度増加に伴う相分離速度の加速は、高分子鎖間の平均距離が短くなるとグロビュール鎖が凝集するのに必要な拡散距離が短くなり、結果的に相分離が速くなると結論している。一方、分子量 75,000～93,000 の領域においては、

分子量の増加に伴い相分離速度は遅くなるが、分子量 28,000～75,000 の領域においては分子量の増加につれて相分離速度が速くなることを見出している。すなわち、PNIPAM 水溶液の相分離は分子量 75,000 程度で最速になる。高分子量領域においては、分子量の増加とともに高分子の流体力学的半径が大きくなり、凝集する際の拡散速度は遅くなると考えられる。したがって、分子量 75,000 以上で観測された分子量増加に伴う相分離速度の増加は高分子鎖の拡散が遅くなるためであると結論できる。一方、低分子量領域における挙動については、分子量の低下により凝集する高分子のサイズが小さくなり、プローブレーザー光を散乱するまでに要する時間が長くなるため、結果的に相分離が遅く観測されたものと考えられる。また、低分子量のグロビュール鎖間の凝集と解離が同時に起こるため、これも分子量低下に伴う相分離速度の低下の一因となることを結論している。

第４章においては、46%～55%の meso 二連子比（isotacticity）を有する PNIPAM を合成し、その水溶液中における相分離速度を比較した結果について述べている。その結果、高分子濃度によらず isotacticity の増加に伴い相分離が速くなることを明らかにした。isotactic-rich PNIPAM 水溶液は相分離温度以下においてもマイクロメートルスケール以上の高分子ネットワークを形成することを単一分子蛍光イメージングや蛍光相関分光法等により確認し、この高分子ネットワークが凝集体の前駆体となって相分離を加速することを明らかにした。さらに、相分離温度以上においては高分子リッチドメインが成長し、高分子鎖の並進拡散運動が凍結した物理ゲルを形成することも見出した。

第５章においては、meso 比を 46%から 32%まで変化させた syndiotacticity-rich PNIPAM 水溶液の相分離挙動について述べている。syndiotactic-rich PNIPAM 水溶液は、ある高分子濃度以上においてのみ高速な相分離を示した。syndiotactic-rich PNIPAM はコイル鎖から脱水和する際に分子内水素結合を協同的に形成することで疎水性が高まり、その高い疎水性によって相分離が加速されることを動的光散乱法や熱力学測定等から明らかにした。また、このような現象はグロビュール鎖の拡散を経ずに高分子が凝集する高濃度領域においてのみ観測されることも明らかにした。

第６章では、本研究の主要な結論と研究の展望について述べている。

本研究では PNIPAM 水溶液の相分離速度が PNIPAM の濃度、分子量、立体規則性に大きく依存することを明らかにしている。また、濃度、分子量、立体規則性が高分子鎖の構造に及ぼす影響についても調べ、相分離速度の知見と総合的に考察することにより、PNIPAM 水溶液の温度応答相分離機構を提案している。本研究で得られたこれらの新規な知見は、将来、刺激応答性高分子に基づく新規材料開発に資するものであり、その学術的な価値は極めて大きい。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。