OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	VOLUME PHASE TRANSITION OF POLYMER GELS
Author(s)	沢岻, 英正
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39575
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【 18 】

氏名	沢岻英正（たくし えいせい）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 12095 号
学位授与年月日	平成7年10月4日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	VOLUME PHASE TRANSITION OF POLYMER GELS （高分子ゲルの体積相転移）
論文審査委員	（主査） 教授 櫛田 孝司 （副査） 教授 平田 光兒　教授 都 福仁　教授 木下 修一 助教授 菊地 誠

論文内容の要旨

高分子ゲルの相転移は，その不連続で可逆的な体積変化として現われる。溶媒の組成やpH，イオン組成などの熱力学的変数を徐々に変えていくと，あるところで不連続的にゲルの体積が膨潤・収縮する。その体積変化は可逆的で数千倍にも及ぶことがある。ゲルの相転移は，ゲルをイオン化することで，そして，それを貧溶媒（高分子が溶けない溶媒）に浸すこと，その二つを同時に行うことにより発見されたものである。

本論文は，一般的合成高分子であるポリアクリルアミドと代表的な生体高分子であるDNA，rRNA，ゼラチン等のゲルの体積相転移の熱力学的変数による転移の変化を測定し考察したものである。更に日常的によく知られているゲルである卵白の，ガラス化とゲル－ガラス様転移の発見について論じる。

以下の成果が得られた。

(1) アクリルアミド分子をビスアクリルアミド分子により架橋し，ポリアクリルアミドゲルを合成した。このゲルをアルカリ溶液中で56日間加水分解して，網目をイオン化し，エタノール水溶液中で体積相転移を観測すると，相転移濃度，63％と転移点における体積の膨潤度，約1000倍を得た。更に低転移濃度，約20％付近に，膨潤度，約20倍の相転移（再帰還型）が発見された。これらの結果は既存のフローリー・ハギンスの現象論で説明可能である事が分かった。

(2) ゲル網目の膨潤・収縮時における振舞いを見るために，ポリアクリルアミドゲル中に蛍光色素であるフルオレセインを10^{-4}－10^{-5}モル程度注入し，ゲルの乾燥過程や相転移近傍における色素の蛍光スペクトルのピーク位置，半値幅，スペクトル形状等を測定した。その結果，ゲルの脱水乾燥による収縮後及び相転移前後の色素の蛍光スペクトルはいずれも急激な変化を示した。これらの結果は，蛍光分子にランダムに作用する適当な外場を仮定することにより説明された。

(3) 架橋剤エチレングリコール・ディグリシジル・エーテルで架橋したDNAゲル，rRNA／DNA混合ゲル及びゼラチンゲルを作成した。

① DNAゲルの相転移について，溶媒組成，温度，pH，架橋剤，電場，紫外線，X線，圧力，磁性溶媒，重水等の注入及

び変化による影響を初めて試み，若干の成果を得た。相転移のゲルのサイズによる変化が発見され，その起源はゲルに働く表面張力をフローリー・ハギンスの式に導入することにより説明された。この効果はイオン化ゲルであるRNAやゼラチンでも存在することが確認された。

② リボソーム核酸，rRNA，の化学架橋のゲルをDNAと混合することにより初めて作成した。この50％rRNA／DNAゲルにも約80％のアセトン溶媒組成において相転移が存在すること分った。

③ ゼラチンゲルにおいても再帰還型相転移が発見された。この転移はエタノール水溶液の高濃度溶媒組成（約90％～95％）で起り，溶媒間の相互作用を考慮することにより現象論的に説明された。

(4) 生体高分子ゲルを乾燥するとき，ゲルはガラス状態に転移し，明確なゲルーガラス様転移が存在することが見出された。この転移点は，卵白のガラス化の発見で初めて示され，その後DNA ゲル，ゼラチンゲル，アガロースゲル，トーフ，コンニャク等でも確認された。ゲルーガラス様転移の原因は，自由水と結合水の誘電緩和の測定により緩和時間の差として理解された。更にガラス化した卵白ゲルは，γ線照射や熱焼鈍処理により，結晶化することが分かった。

以上，合成高分子ゲル及び生体高分子ゲルの一部を例にとり体積相転移を調べたが，本研究の手法及び結果は，材料科学や生体物質の素過程の理解に，簡単ではあるが重要で基礎的な情報を提供するものと思われる。

論文審査の結果の要旨

沢岻君は，多くの高分子ゲルを対象に1次の体積相転移について調べ，相転移のサイズ効果を発見し，これを Flory－Huggins の理論に表面張力を取り入れることにより説明した。さらに，再帰還型相転移を見いだしたほか，RNA／DNAゲルの作成と相転移の観測に初めて成功し，また卵白ゲルのゲル・ガラス転移や結晶化現象を初めて明らかにした。これらは，高分子ゲルの研究を大きく発展させるものであり，博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。