

|         |   |         |         |              |
|---------|---|---------|---------|--------------|
| 氏名      | たか<br>高   | はし<br>橋 | のぶ<br>伸 | あき<br>明      |
| 学位の種類   | 博士(工学)  |         |         |              |
| 学位記番号   | 工博第2396号  |         |         |              |
| 学位授与の日付 | 平成16年3月23日  |         |         |              |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当  |         |         |              |
| 研究科・専攻  | 工学研究科高分子化学専攻  |         |         |              |
| 学位論文題目  | Structure Formation and Microscopic Dynamics of Poly(vinyl alcohol) Gels<br>(ポリビニルアルコールゲルの構造形成と微視的ダイナミクス) |         |         |              |
| 論文調査委員  | (主査)<br>教授  | 金谷利治    | 教授      | 堀井文敬 教授 岩田博夫 |

### 論文内容の要旨

本論文は、ポリビニルアルコール (PVA) が形成する高分子ゲルの構造形成過程とゲルの微視的ダイナミクスを、光散乱法と中性子散乱法を用いて研究した結果をまとめたものであり、全9章から成る。各章の要旨を以下に述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景がまとめられている。また、ゲルについての理論的な取り扱いと散乱法によるゲルについての研究が総括されている。

第2章では、静的および動的散乱法の一般原理が述べられ、本論文で用いられた光散乱装置、中性子小角散乱装置、中性子スピネコー装置の原理と性能について詳述されている。

第3章では、ジメチルスルホキシド (DMSO) と水の混合溶媒中で形成されるPVAゲルのゲル化速度及び相分離速度に対する両溶媒の混合比の効果が調べられている。その結果、ゲル化速度及び相分離速度ともDMSOの体積分率が0.6 (DMSOと水のモル比1対2に対応) の時に最も速くなることが明らかとなった。その原因はPVAに対して共に良溶媒であるDMSOと水が1対2のモル比で形成する安全会合体の共非溶媒化効果 (cononsolvency effect) に起因することを明らかにした。

第4章では、PVAゲルの構造形成過程を時分割光散乱測定により詳細に調べている。ゲル化過程における光散乱のプロファイルは、ある一定の誘導期の後、散乱極大を示した。散乱極大位置は、その後時間とともに高波数方向へシフトした。この現象は、一般的なスピノーダル分解型の相分離の理論では説明出来ない。詳細な解析の結果、架橋形成による分子量増大が引き起こす相図の高温シフトのため、ゲル形成中にスピノーダル分解型相分離が誘起されるために起こることを明らかにした。

第5章では、干渉性の高いレーザー光をゲルやガラスなど半固体の物質に入射させた時に見られるスペckル現象を利用して、ゲル過程における不均一構造の発展を評価している。すなわち、ゲル化過程におけるスペckル強度の規格化標準差の時間発展を解析することにより非破壊でゲル化の判定が可能であることやゲル化が完了した試料のスペckルの位置依存性を調べることでゲル中に凍結された不均一性が存在することなどを示している。

第6章では、PVAゲルのナノメートルスケールにおけるゆらぎを中性子スピネコー (NSE) 法により調べ、観測された中間散乱関数を解析することにより、動的ゆらぎと静的ゆらぎ (凍結したゆらぎ) を分離することに成功している。その結果、DMSOと水の体積比6対4の混合溶媒中で生成するPVAゲルでは静的ゆらぎが支配的であり、唯一観測される動的ゆらぎは架橋点である微結晶の準平衡位置近傍における運動であることを明らかにしている。

第7章では、ホウ酸による水素結合を架橋点とする物理架橋PVAゲルおよびグルタルアルデヒドを架橋剤とする化学架橋ゲルのゆらぎについてNSE法により調べている。水素結合を架橋点とするPVAホウ酸ゲルの中間散乱関数は、同一濃度のPVA溶液のそれと全く差異がなく、Zimmモードでうまく記述できることを示した。すなわち、本PVAゲルには静的なゆらぎは存在せず、ゆらぎはすべて動的であることが示された。一方、化学架橋PVAゲルの中間散乱関数は、短時間では

Zimmモードでうまく記述できたのに対して、長時間側では静的ゆらぎによる非緩和成分が観測され、化学架橋による拘束効果が明らかにされた。また、高PVA濃度の化学架橋ゲルでは、架橋度の増大は静的ゆらぎに全く影響を与えないが、動的ゆらぎを大きく減少させることを明らかにした。

第8章では、PVAゲル速度に及ぼすせん断流動の効果を時分割小角中性子散乱測定により検討している。せん断流動速度が $5\text{sec}^{-1}$ 以下のゲル化速度が加速されたのに対して、 $5\text{sec}^{-1}$ 以上では逆に減速が観測された。この現象は、低せん断速度では高分子鎖の配向効果により結晶核生成速度が増大するが、せん断速度が速くなり過ぎると結晶核の破壊が進むためであると説明されている。

第9章では、PVAゲルの昇温過程による構造変化を小角中性子散乱測定より検討している。散乱強度を逆フーリエ変換することにより求めた距離分布関数を解析し、巨視的にゲルが融解する温度より $15^\circ\text{C}$ 程度低い温度から微視的には微結晶融解に伴う構造変化が始まることを示した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ポリビニルアルコール (PVA) が形成する高分子ゲルの構造形成過程とゲルの微視的ダイナミクスを、光散乱法と中性子散乱法を用いて研究した結果をまとめたものである。得られた成果の概要は以下の通りである。

ジメチルスルホキシド (DMSO) と水の混合溶媒中で形成されるPVAゲルの構造と物性は両溶媒の混合比に強く依存することが知られているが、その原因はPVAに対して共に良溶媒であるDMSOと水が1対2のモル比で形成する安全会合体の共非溶媒化効果 (cononsolvency effect) に起因することを明らかにした。また、そのゲル形成過程を光散乱法により調べ、架橋形成の進行による相図の高温シフトのため、ゲル形成中にスピノーダル分解型相分離が誘起されることを明らかにした。干渉性の高いレーザー光をゲルやガラスなど半固体の物質に入射させた時に見られるスペックル現象を利用して、ゲルの不均一構造を評価する新しい方法を提示し、非破壊のゲル化判定ができることなどを示した。さらに、中性子スピネコー分光法を用い、異なる3種類のPVAゲル、すなわち微結晶による物理ゲル、水素結合による物理ゲルおよび共有結合による化学架橋ゲルの静的ゆらぎと動的ゆらぎを分離して観測することに成功した。それより、高PVA濃度の化学架橋ゲルでは、架橋度の増大は静的ゆらぎに全く影響を与えないが、動的ゆらぎを大きく減少させることを明らかにした。その他、ゲル化過程におよぼすせん断流動の影響やゲル融解過程における構造変化を小角中性子散乱法により明らかにしている。

以上、要するに本論文は、PVAがDMSOと水の混合溶媒中で形成するゲルの生成過程が微結晶生成による架橋形成とそれによって誘起される相分離との競合により決まることを示すと同時に、その構造の不均一性を静的および動的に明らかにしたものである。本研究によって得られたこれらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年2月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。