

氏名	たか はし かつ のり 高 橋 克 典
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2049 号
学位授与の日付	平成 13 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 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	SWELLING AND VOLUME PHASE TRANSITION OF POLYMER GELS (高分子ゲルの膨潤と体積相転移)
論文調査委員	(主 査) 教 授 升 田 利 史 郎      教 授 田 中 文 彦      教 授 糊 谷 信 三

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリビニルアルコール (PVA) 及びポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA) のハイドロゲルを用いて、高分子網目の膨潤とゲルの体積相転移現象を外部場との相互作用の観点から研究した結果をまとめたものであり、7章と総括からなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景及び本論文の構成について述べている。

第2章では、一次元の溶媒流れ場にある PVA ゲルの溶媒透過挙動と、溶媒の流れによって誘起されるゲルの膨潤挙動について述べている。ゲル中に溶媒の流れが存在すると、ゲルはさらに膨潤して体積が増加することを見いだしている。この場合のゲルの膨潤及び溶媒透過挙動は、ゲル中での溶媒の圧力分布の時間発展を決める拡散方程式で記述できることを示している。この現象は、溶媒の圧力によってゲルの高分子網目が拡張する現象であると結論している。

第3章では、溶媒中のチューブ状の PVA ゲルに圧力を加えて膨張させた時に生じる溶媒透過挙動とゲルの膨潤挙動について述べている。チューブ状ゲルの内側と外側にも水をを用いた場合 (W/W 系) と、チューブ状ゲルの内側にゲルに浸透できないパラフィンオイルを用いて外側に水をを用いた場合 (P/W 系) を比較すると、W/W 系では P/W 系よりもゲルがより膨潤することを示している。これは、P/W 系での膨潤はゲルに二軸の変形が加わったために生じたものであるのに対して、W/W 系では溶媒の流れによってさらに大きな膨潤が生じているためであると結論している。

第4章では、PNIPA ゲルの収縮転移のキネティクスについて述べている。膨潤状態にあるゲルに転移温度より高温側への温度ジャンプを与えるとすぐに、ゲルは急激に大きく収縮してゲル中に相分離が生じることを明らかにしている。その後、相分離はしだいに解消されていき、その過程でゲルは収縮して体積が平衡値に漸近していくことを観察している。収縮転移の速度は極めて遅いことを明らかにして、収縮過程の特性時間と相分離が完全に解消されるまでに要する時間の比はほぼ一定であることを示している。

第5章では、PNIPA ゲルについて膨潤と収縮のキネティクスを詳細に調べている。転移温度より高温側での収縮過程では必ず相分離が生じて、収縮過程は相分離の解消をともなって進行することを明らかにしている。この時の体積変化は相分離を生じない時と比べて遅くなったが、これは相分離の解消過程の影響をうけているためであると推論している。相分離の影響が無視できる場合には、体積変化の特性時間から求まる拡散係数は転移温度付近で急速に減少して極小をとることを明らかにしている。

第6章では、PNIPA ゲルの応力一ひずみ挙動と応力緩和挙動について調べている。収縮状態のゲルは膨潤状態のゲルと同じく高分子網目は均一で、高分子鎖は柔軟であることを示している。また、収縮転移によって架橋点数が増加することを明らかにしている。収縮状態で生じる架橋点は、ゲルの網目鎖間に水素結合が形成されて物理架橋として作用していると推論している。また、応力緩和測定から、どちらの状態のゲルにおいてもゲルの膨潤と応力緩和とのカップリングがおこることを明らかにしている。

第7章では、PNIPA ゲル体積相転移におよぼす力学応力の影響について述べている。ゲルに加わる応力の増加に伴い、転移温度は上昇して転移の不連続性が増長することを示している。力学応力によって生じる体積相転移挙動の変化は、ゲルの高分子濃度が変化するためにおこっていると推論している。転移温度が加えた応力の増加にともない直線的に増加する領域を熱力学的な線形範囲とすると、この応力の範囲はゲルの応力一ひずみ挙動から得られる力学的な線形範囲よりも狭いことを明らかにしている。転移温度の応力依存性曲線はゲルの膨潤相と収縮相との相境界になっていて、ファンデルワールス流体の気—液共存線に相当するものであることを示している。

総括では、本研究で得られた成果についてまとめている。

### 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) 及びポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA) のハイドロゲルを用いて、高分子網目の膨潤とゲルの体積相転移現象を外部場との相互作用の観点から研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 高分子ゲルの内部に溶媒の流れが存在するときには、ゲルはさらに膨潤し体積が増加することを見いだした。この現象がゲル中での溶媒の圧力分布を決める拡散方程式で記述できることを示した。
2. 体積相転移における収縮転移においては、まず相分離が発生し、その解消過程でゲルの体積が収縮し平衡状態に近づくことを示した。
3. 収縮過程の速度はきわめて遅く、その特性時間は相分離が解消する時間に比例することを見いだした。
4. 体積変化が少なく相分離の影響が無視できる場合には、体積変化の特性時間から推定した拡散係数は転移温度付近で急激に減少し、極小をとることを示した。
5. 収縮状態のゲルは膨潤状態と同じくその網目は均一であり、収縮転移によって網目の架橋点数が増加することを示した。
6. 応力下でのゲルの体積相転移においては、応力の増加に従って転移温度が上昇し、転移の不連続性が増長することを見いだした。また、その現象に対して熱力学的説明を与えた。

以上要するに、本論文は高分子網目の膨潤と体積相転移の外部場との相互作用について新しい知見を得たのみならず、高分子ハイドロゲルのソフトマテリアルとしての応用にも重要な指針を与えたもので、学術上、実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13年2月19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。