

氏名	野坂尚司
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2893号
学位授与の日付	平成20年3月24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	STUDIES ON DEFORMATION AND SOLVENT PERMEATION OF POLYMER GELS INDUCED BY EXTERNAL FORCES (外力に誘起される高分子ゲルの変形と溶媒透過に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 瀧川敏算 教授 木村俊作 教授 田中文彦

論文内容の要旨

本論文は種々の外力下に置かれた高分子ゲルの膨潤と収縮挙動および圧力勾配下にある高分子ゲルの溶媒透過挙動を研究した結果をまとめたものであり、6章とSummaryから構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的、および本論文の構成について述べている。

第2章では、体積相転移温度以下では“膨潤相”を、転移温度以上では“収縮相”を示す円柱状ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)ハイドロゲルを試料として用い、膨潤状態にあるPNIPAゲルに一定荷重(静的応力)および正弦振動する荷重(動的応力)を印加したときの変形挙動について調べている。この実験のために新たな測定装置も作製している。水中にある円柱状ゲルの長さ方向に一定の荷重を印加した場合、瞬間変形の後に応力に誘起されたゲルの膨潤が起こることを観測している。動的応力下では、ゲルの変形挙動は測定角周波数(ω)に大きく依存し、静的測定から見積もった膨潤の特性時間(τ)と動的測定における特性時間(応力とひずみとの間の位相差がピークを示す角周波数の逆数)とがよく一致することを見出している。膨潤の特性時間(τ)に比べて測定タイムスケール(ω^{-1})が十分に小さい角周波数領域($\omega \gg \tau^{-1}$)では、応力に誘起された膨潤はほとんど起こらないが、 ω と τ^{-1} がほぼ等しい角周波数領域($\omega \approx \tau^{-1}$)では、応力に誘起された膨潤が起こることを観測している。また、 ω^{-1} が τ より十分に大きい角周波数領域($\omega \ll \tau^{-1}$)では、応力により再膨潤した状態でゲルが周期的に変形することを見出している。静的測定の長時間極限と動的測定の低周波数極限のポアソン比はほぼ等しくなることも示している。

第3章では、前章で用いたものと同じ装置を用いて収縮相にあるPNIPAゲルの静的および動的な応力下での変形挙動を調べている。円柱状ゲルの長さ方向に一定荷重を印加すると、膨潤相の場合とは異なり、大きなクリープが起こることを見出している。変形が平衡に達した後、印加荷重を取り除くと、ゲルの長さや直径は長時間後には初期の値にもどることも観測している。一定ひずみを長さ方向に印加した場合には、伸長応力に誘起される膨潤が起こることも明らかにしている。応力に誘起される変形に関しては、膨潤相では体積増加(膨潤)が支配的であるが、収縮相では体積増加の程度は小さくクリープ変形の寄与が非常に大きいことを明らかにしている。収縮相では、高分子密度が高いので網目を構成する高分子鎖間に水素結合が容易に形成されると推論し、クリープ挙動は応力による水素結合の切断と再形成により発現すると結論している。動的測定では、 ω が大きくなるにつれて長さ方向の振幅は減少し、ひずみと応力との位相差が大きくなることを観測している。動的測定で得られた振幅および位相差の ω 依存性曲線のスペクトル解析を行い、収縮ゲルの変形挙動は等強度で遅延時間が均一に分布する現象論的なモデルで再現できると述べている。

第4章では、超遠心場に置かれた高分子ゲル網目の収縮挙動を調べている。ゲルの収縮挙動を記述する理論もあわせて提案している。短時間領域では遠心力と網目-溶媒間の摩擦力の比によって決まる一定の速度で網目は収縮するが、長時間経過後には収縮はとまることを理論的に示している。この収縮がとまる点は遠心力と網目の弾性力との釣り合いによって決まることも理論から明らかにしている。架橋点が共有結合により形成された化学ゲルであるポリアクリルアミド(PAAm)

ゲルを試料として用い、短時間領域ではほぼ一定の速度で収縮が起こり、長時間後には収縮がとまることを実験的に明らかにしている。回転停止後、長時間経過するとゲルはほぼ収縮前の体積までもどることも観察している。実験で観察された PAAm ゲルの収縮挙動は提案した理論によりうまく説明できることを示し、初期の収縮速度から網目と溶媒間の摩擦係数を求め、定常状態の変形量から浸透圧に関係する体積弾性率を求めている。

第 5 章では、架橋点が微結晶でできている物理ゲルの一種であるポリビニルアルコール (PVA) ゲルの超遠心場下での収縮挙動を前章と同じ方法により調べている。本章では種々の角速度での実験結果が示されている。超遠心場に置かれた PVA 網目は遠心力により収縮することを観測し、初期段階での収縮速度が角速度の 2 乗に比例することを実験的に確認している。PVA ゲルの場合も網目の収縮挙動は前章で提案した理論によりうまく説明できると述べている。前章の結果とあわせて、超遠心法が浸透圧に関係する体積弾性率および網目と溶媒との間の摩擦係数を求めるために有用であると結論している。

第 6 章では、水と N, N -ジメチルホルムアミド (DMF) の混合溶媒中にある PNIPA ゲルの膨潤度とこのゲル膜を透過する混合溶媒の透過挙動について調べている。ゲル内部の溶媒組成と平均流量を記述する簡単なモデルも提案している。膨潤度の溶媒組成依存性曲線は DMF の体積分率が 0.6 付近で極小を示すことを見出している。圧力印加によりゲル膜に混合溶媒を透過させた場合、定常状態での透過流量は印加圧力の増加とともに増加することを示し、高分子濃度が低い膜では溶媒の組成は透過前後でほとんど変化しないことも明らかにしている。ゲルの膨潤度が極小を示す溶媒組成付近では、混合溶媒の透過流量が著しく減少することを観測し、透過流量がゲルの網目サイズにも大きく依存すると述べている。

Summary では本論文を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は種々の外力下に置かれた高分子ゲルの膨潤と収縮挙動および圧力勾配下にある高分子ゲルの溶媒透過挙動を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. 溶媒中にあるゲルに静的および動的応力を印加したときのゲルの寸法変化を精密に計測する装置を作製し、応力下でのゲルの変形・膨潤挙動の解明を可能にした。
2. 膨潤状態にあるポリ (N -イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA) ハイドロゲルに動的応力を印加したときの変形挙動を調べ、変形挙動が応力によって誘起される膨潤のため測定角周波数に応じて大きく変化することを明らかにした。一定応力下での膨潤度の時間依存性と動的応力下での膨潤度の角周波数依存性には密接な関係があることも見出した。
3. 収縮状態の PNIPA ゲルに応力を印加すると大きなクリープ変形が起こるが、応力によって誘起される膨潤の程度は膨潤状態のゲルよりも小さいことを見出した。
4. 超遠心場に置かれた高分子ゲルでは、遠心力により高分子網目が収縮することを実験的に示した。また、超遠心場にある高分子網目の収縮挙動を記述する理論を提案し、実験結果を定量的に説明することに成功した。
5. 4 に記載した理論に基づき浸透圧に関係する体積弾性率および網目と溶媒との間の摩擦係数を種々の高分子ゲル系について求め、超遠心法が体積弾性率や摩擦係数の推定に有用であることを示した。
6. 水と N, N -ジメチルホルムアミドの混合溶媒中での PNIPA ゲル膜の膨潤度およびこの膜の混合溶媒透過挙動を調べ、高分子濃度が低い膜の場合は溶媒が膜を透過しても溶媒組成はほとんど変化しないことを明らかにした。ゲル膜を透過する混合溶媒の組成と流量を記述するモデルもあわせて提案した。

以上本論文は、外力を印加したときの高分子ゲルの変形挙動と混合溶媒透過挙動について重要な知見を与えたのみならず、高分子ゲルを機能性デバイスとして応用する際の重要な指針を与えており、その成果は学術上、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 20 年 1 月 28 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。