

氏 名	たけ した ひろ き 竹 下 宏 樹
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2074 号
学位授与の日付	平 成 13 年 5 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	Hierarchical Structure of Poly (vinyl alcohol) Gels As Rerealed by Scattering Techniques (散乱法によるポリビニルアルコールゲルの階層構造研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 梶 慶 輔 教 授 田 中 文 彦 教 授 岩 田 博 夫

論 文 内 容 の 要 旨

高分子ゲルの構造を微視的観点より明らかにすることは、高分子ゲルの物性制御・材料設計において極めて重要である。本論文は、基本的な物理架橋ゲルであるポリビニルアルコール (PVA) ゲルの構造とその生成過程を光散乱 (LS)、小角中性子散乱 (SANS)、超小角中性子散乱 (USANS) などの各手法を用いて 0.1nm から数 mm の広い空間スケールで定量的に研究した結果をまとめたものであり、7章からなっている。

第1章は序論であり、PVA ゲル研究に関する歴史的背景と問題点およびゲル化理論の概要をまとめている。

第2章では、本研究の主たる測定手段である散乱法の原理と本研究で用いた装置 (光散乱, 小角中性子散乱, 超小角中性子散乱の各装置) について説明し、本論文の実験結果の解釈に対する基礎を与えている。

第3章では、ゲル化過程と同時に進行する液-液相分離による構造を時分割 LS 測定により観察した結果について述べている。-60°C まで凍結しないジメチルスルホキシド (DMSO)/水 (体積比60/40) 混合溶媒の 100°C PVA 溶液を急冷してゲル化させた場合、約 -20°C を境にして高温では白濁ゲルが、低温では透明ゲルが生じる。ここでは、白濁ゲルの生成過程を明らかにする目的で PVA 溶液を 25°C に急冷した後、時分割 LS 測定を行った結果について述べている。すなわち、ゲル化初期に液-液相分離に起因すると考えられるピークが出現すること、そのピーク位置から約 600nm 程度の濃度揺らぎが生じることを明らかにしている。また、このピーク位置は、初期段階では変化しないが、強度は時間とともに指数関数的に増大することから、この相分離がスピノダル分解型であることを示している。このことから、高温ではゲル化に先立ってスピノダル分解型のミクロ相分離が起こり、系が白濁することが明らかになった。一方、低温ではゲル化速度が速く、均一ゲル網目が先に形成されるため、ミクロ相分離が押さえられ透明になることが明らかにされた。すなわち、ゲル化速度と相分離速度が約 -20°C を境にして逆転することが明らかになった。なお、散乱強度の増大はゲル化後急激に抑えられるが、これはゲル網目の弾性力により、相分離の進行が抑えられるためであると結論している。

第4章では、室温で作製した白濁ゲルの相分離構造の長時間変化を超小角中性子散乱法により調べた結果について述べている。中性子散乱を用いた理由は、白濁が進むと光散乱では追跡不可能になるためである。測定の結果、白濁ゲルの相分離の特性波長すなわち濃厚相と希薄相の揺らぎの周期はゲル化後も増大し続け、1日後には約2倍になることを明らかにしている。これは、ゲル化後もゲル網目の弾性力に抗して非常にゆっくりではあるが相分離が進行するためである。

第5章では、ゲルの架橋点である微結晶の距離分布について、SANS を用いて調べている。その結果、透明均一ゲルでは微結晶間距離に相当する相関長が PVA 濃度の増大に伴い、減少するという通常の結果を得たが、白濁相分離ゲルでは相関長が濃度に依存しなかった。この不思議な結果は、高分子の相分離の理論から説明できることを示している。すなわち、高分子の相分離では、希薄相の濃度はほとんどゼロであり、微結晶は濃厚相でのみ生成する。しかし、濃厚相の濃度は仕込み濃度に依存せず一定で、その分率のみが変化する結果、相関長は一定となるわけである。

第6章では、透明均一ゲルについてゲル網目の相分離と体積収縮 (シネリシス) の関係について調べている。すなわち、

低温（ -40°C ）で生成した透明ゲルを室温（ 25°C ）へ温度ジャンプさせると、ゲルはいったん白濁するが、白濁後のゲルの体積収縮（シネリシス）に伴い、ゲルの透明度は回復することを見いだしている。時分割 LS 測定の結果、この現象の原因が不安定領域にあるゲル網目のスピノダル分解型のマイクロ相分離によることをはじめて明らかにしている。

第7章では、架橋点である微結晶に関する広角中性子散乱研究の結果および3～6章までの議論をふまえ、PVA ゲルの階層構造を 0.1nm から数 mm の長さスケールにわたって定量的に議論している。

最後に、全編を通じての総括と、研究結果の要旨がまとめられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ポリビニルアルコールゲルの階層構造とその生成過程について、光散乱（LS）、小角中性子散乱（SANS）、超小角中性子散乱（USANS）などの散乱法を用いて定量的に研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果は以下のように要約される。

(1)ジメチルスルホキシド（DMSO）/水（体積比60/40）混合溶媒の 100°C の PVA 溶液を急冷してゲル化させた場合、約 -20°C を境にして高温では白濁ゲルが、低温では透明ゲルが生じる。ゲル化過程の時分割 LS 測定を行った結果、 -20°C 以上ではゲル化に先立って、スピノダル分解型のマイクロ相分離が起こるために白濁するのに対して、 -20°C 以下では均一ゲル網目が先に形成され、マイクロ相分離が抑えられるため透明になることを明らかにした。

(2)白濁ゲルのマイクロ相分離の特性波長は、ゲル化後も網目の弾性力に抗して徐々に増大することを超小角中性子散乱法によりはじめて示した。

(3)SANS を用いて架橋点である微結晶の距離分布について調べた結果、透明均一ゲルでは微結晶間距離に相当する相関長が PVA 濃度の増大に伴い減少するのに対して、白濁相分離ゲルでは相関長が濃度に依存しなかった。この結果は、高分子の相分離理論から説明できることを示した。

(4)低温（ -40°C ）で生成した透明均一ゲルを室温（ 25°C ）へ温度ジャンプさせると、ゲルの透明度はいったん低下するが、その後ゲルの体積収縮（シネリシス）に伴い、透明度は回復することを見いだした。また、時分割 LS 測定の結果から、この現象の原因が不安定領域にあるゲル網目のスピノダル分解型のマイクロ相分離によることをはじめて明らかにした。

以上、本論文は、ポリビニルアルコールゲルの構造が相分離によって大きく影響を受けることを明らかにし、その構造制御技術に対する指針を与えたものであり、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して認める。また、平成13年3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。