

氏 名	かわにしひろゆき 川西弘之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1904 号
学位授与の日付	平成 12 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 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Dynamics and Structure Formation of Semiflexible Polymers in Solution (半屈曲性高分子の溶液中におけるダイナミックスと構造形成に関する研究)

(主 査)
論文調査委員 教授 堀井文敬 教授 尾崎邦宏 教授 梶 慶輔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、セルロースジアセテート (CDA) を極性溶媒であるジメチルアセトアミド (DMAc) に溶解させたとき、CDA が示す分子特性 (半屈曲性)、動的構造、およびその動的構造の環境因子 (高分子濃度、温度、外力場の強さなど) 依存性などを検討しまとめたものであり、以下に示すように序論、本論 5 章および総括から構成されている。

第 1 章 (序論) では、セルロース系高分子の溶液挙動を概説し、その分子特性解析研究の現状と難しさおよびその問題点を総括している。これに基づいて、溶液中において形成されるセルロース系半屈曲性高分子の動的構造を詳細に検討する必要性とその学問的・工業的重要性を指摘し、本研究の意義と目的を明らかにしている。

第 2 章では、分子量分別を行って得た CDA 分別物の内の 6 試料について、希薄 DMAc 中で超遠心測定、粘度測定、比容測定を行い、CDA の分子特性を求めている。その際、円筒みみず鎖モデルを応用して、沈降係数と固有粘度の分子量依存性から独自の解析方法で分子特性を評価する手法を確立し、CDA の鎖の剛直性の尺度となる持続長などの半屈曲性分子パラメータを外力場に応じて定量的に評価することに成功している。その結果、CDA は DMAc 中で良溶媒挙動を示し、半屈曲性高分子の中でも比較的屈曲性に富んだ鎖形態をとること、また CDA は必ずり応力場や超遠心場などの外力場下においてのみ分子分散し得ることを明らかにしている。さらに、CDA 分子鎖は超遠心場下では約 6 倍剛直性が増した形態をとることを明らかにしている。

第 3 章では、30℃ の静止場、希薄溶液中で示す CDA の動的溶解状態を動的光散乱 (DLS) 法により検討し、CDA は極性溶媒中では希薄溶液中においても、孤立分子鎖の他に 2 種の集合構造 (濃度クラスター) を形成することを見出している。このようなクラスターは、CDA の構成単位であるグルコース環の 6 位に存在する水酸基により、CDA に溶媒和した DMAc を介して、CDA 分子間で相互作用するために形成されたと考えている。また、このクラスターは限られた空間に過渡的に生成する動的構造であり、その生成・消滅速度は溶液濃度に強く依存することも明らかにしている。従来の研究で見落とされていた CDA の動的溶解状態の詳細とその重要性が初めて明らかにされている。

第 4 章では、静止場、準濃厚溶液中で示す CDA の動的構造の濃度依存性を DLS 法により調べている。その結果、希薄溶液中に発生した構造とは全く異なる 3 種の構造が出現すること、その内 2 つは系内の濃度ゆらぎを反映する協同拡散運動として、他の 1 つは自己拡散運動として挙動することを見出している。またそれらの拡散係数の濃度依存性が従来のダイナミックス理論では説明できないことを明らかにし、その原因として極性溶媒を介して CDA 分子間に働く相互作用が濃度ゆらぎの緩和運動を強く束縛していることを挙げている。

第 5 章では、単純すり流動場 (クエット流動場) 下における CDA のダイナミックスを DLS 法により検討している。その結果、静止場下で観測された 3 種の動的構造はごくわずかなずり応力で崩壊し、別の 2 種類の構造に再編されること、またこれらの構造サイズは静止場のそれと比較してそれぞれ約 10 倍、10⁴ 倍大きいことを明らかにしている。さらに、その構造

のサイズ分布のずり速度依存性を検討し、これらの構造はずり流動場下で崩壊と再結合を繰り返しながら、単一で狭いサイズ分布の最適構造群に移行することを見出している。

第6章では、希薄DMAc溶液中2～50℃においてDLS測定を行い、CDAの動的構造の温度依存性を検討している。10～50℃では、分子分散状態と中型と大型サイズの2種のクラスター構造からなる3つの動的構造が存在するが、最低測定温度（2℃）では中型サイズのクラスター構造が消失し、分子分散構造と大型サイズのクラスター構造の2種のみが残存し、-8℃以下ではすべて分子分散状態に収束し、真の意味で均一溶解状態が達成されること、逆に60℃以上の高温域では分子分散構造と大型サイズのクラスター構造の2種類に収束することを見出している。これらの結果は、CDAの溶解が“低温溶解型、高温二相分離型”であることを強く示唆している。

総括では、本研究の結果の概要を述べている。

論文審査結果の要旨

本論文は、セルロース誘導体であるセルロースアセテートが極性溶媒中において示す溶解挙動について、置換基分布に基づく分子の多様性と分子-溶媒間の相互作用との両面から主として動的光散乱法により研究した結果をまとめたものであり、得られた成果は次のとおりである。

（1）静止場・熱平衡状態の希薄溶液中には2種類の会合体が混在するが、いずれの会合体もずり応力や超遠心力の下では崩壊し、単独分子状態が出現する。しかしその分子の剛直性は、両外力場で6倍ほど異なる。この原因は、セルロースアセテート分子が置換基分布に応じた比較的柔軟な半屈曲性形態をとるため、またその分子形態が水素結合様式の多様性に強く依存するためと結論した。

（2）静止平衡状態において生成する会合体は、定常かつ安定なものではなく、溶液中の局所的な領域に過渡的に生成する濃度クラスターである。その生成消滅速度およびサイズは、分子間に形成される水素結合の形態と強さに依存すると考えられ、クラスター構造は溶媒、温度、濃度、外力などの溶媒環境に応じてさまざまに変化する。

（3）準濃厚溶液中では、希薄溶液中とは性質の異なる3種類の構造が出現する。この内、2つは溶液内で発生する濃度ゆらぎを反映した協同拡散運動として現れ、他の1つは自己拡散運動として現れる。いずれの運動速度も分子間の水素結合により著しく制限されていると考えられる。

（4）微弱な単純ずり流動場下の準濃厚溶液中では、これら3種類の構造は一旦崩壊した後、2種類の巨大なサイズの構造に再編される。これらは崩壊と再結合を繰り返しながら、それぞれがサイズ分布の極めて狭い最適構造群に移行する。

以上、本論文は、セルロース系高分子の溶解性の問題点とその原因を学術的に初めて明らかにし、溶解状態を制御する指針を与えた点で、学術と実際の両面に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12年1月24日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。