

氏 名	にし だ こう じ 西 田 幸 次
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3608 号
学位授与の日付	平 成 13 年 9 月 25日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Structure of Polyelectrolyte Solutions (高分子電解質溶液の構造)

論文調査委員 (主 査) 教 授 梶 慶 輔 教 授 吉 崎 武 尚 教 授 福 田 猛

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、鎖状の高分子電解質溶液の粘度および構造を明らかにする目的で、分子間の静電ポテンシャルエネルギーの理論計算と典型的な高分子電解質であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニル硫酸ナトリウムなどの水溶液について行った散乱実験（小角 X 線散乱，小角中性子散乱）の研究成果をまとめたもので，11章からなっている。

第1章は，序論であり，本研究の背景と本論文の構成を述べている。特に，本分野における既成研究の誤った解釈や重要な未解決問題を指摘し，それらを解明するための研究指針が示されている。

第2章では，高分子電解質溶液の希薄領域における還元粘度の異常現象を取り上げており，この現象が分子間の静電ポテンシャルエネルギーの理論計算から合理的に説明できることを示している。

第3章では，上述の理論的計算を応用した高分子電解質溶液の極限粘度の正しい決定法について述べている。これにより，従来用いられてきた Fuoss の方法が全くの誤りであることを指摘している。

第4章では，小角中性子散乱ラベル法（同位体標識法）により準希薄溶液中の分子内と分子間の散乱関数を分離し，それらの意味を検討した。その際，データー処理法に関する従来の解析法の問題点とその改良法が述べられている。

第5章では，上述の方法を用いて，屈曲性高分子電解質溶液の分子間相関の添加塩効果を調べ，小角 X 線散乱では判定できなかった現象を解決している。すなわちポリイオンセグメント間は，添加塩の静電遮蔽効果により反発力が低下するため互いに接近できる（相関長が減少する）ことを示した。

第6章では，高分子電解質溶液を通常希釈した場合と等イオン強度希釈した場合について同上の手法で調べ，高分子鎖の形態変化の仕方を比較している。その結果，通常希釈の場合は希釈にともない高分子鎖が濃度の $-1/2$ 乗に比例して広がるが，等イオン強度希釈の場合は変化しないことを明らかにしている。

第7章では，従来まったく手付かずであった高分子電解質の溶液状態と固体状態との境界領域を小角 X 線散乱法を用いて調べている。その結果，高分子電解質溶液は濃度増大と共に連続的に固体状態に移行するのではなく，濃厚溶液から静電反発力がほぼ完全に遮蔽された膨潤状態を経て固体状態になることを明らかにした。

第8章では，小角中性子散乱のゼロ平均コントラスト法とよばれる手法を用いて，中程度の濃度域におけるビニル型高分子電解質鎖の静電持続長（分子鎖の剛直性の指標）を調べている。これらの結果と，第3章の固有粘度から求めた超希薄領域における静電持続長の値と合わせて，4桁におよぶ濃度範囲に対して静電持続長対濃度曲線を作成し，それに対する近似式を与えている。

第9章は，本論文の最も重要な目的である高分子電解質溶液の相図（濃度-重合度図）の作成に関するもので，前章で求めた静電持続長と分子間静電ポテンシャルエネルギーの理論計算に基づいて，固体状態から超希薄状態に至るまでの広い濃度範囲に渡って作成することに成功している。また，この相図に現れる各相（レジーム）において溶液の取り得る様々な構造を議論し，今後の詳細な研究への指針を与えている。

第10章は，高分子電解質溶液の電荷密度依存性を小角 X 線散乱を用いて調べたものであり，高分子鎖は解離基数の増加

とともに一様に伸張するのではなく、途中ブロップ連鎖とよばれる形態をとりながら伸長してゆくことを明らかにしている。

第11章は、代表的なビニル型高分子電解質であるポリスチレンスルホン酸塩とポリビニル硫酸塩の溶液の相溶性について調べたものである。その結果、静電相互作用が支配的となる条件では両者は相溶するのに対し、静電相互作用が遮蔽されるような条件では、非電解質高分子の混合物と同様に相分離することを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高分子電解質溶液の構造について、実験・理論の両面から長年議論されてきた幾つかの重要な問題点を、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムやポリビニル硫酸ナトリウムなど典型的な高分子電解質水溶液を用いて、粘度、小角 X 線散乱 (SAXS)、小角中性子散乱 (SANS) 研究により解決したものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

- (1) 無添加塩の高分子電解質溶液の還元粘度が非常に希薄な濃度域で急激に増大する異常現象は、従来の説明ではイオン強度の低下により分子内反発力が増大し、ポリイオン鎖が伸長するためと説明されてきた。しかし、理論計算と実験との比較から、この効果は小さく主に分子間反発力による構造粘性に起因することを明らかにした。
- (2) この効果を分離することにより高分子電解質鎖の極限粘度を決定することに初めて成功した。その際、有名な Fuoss の方法が誤りであることを指摘した。
- (3) SANS ラベル法を用いて、ポリイオンの散乱関数を分子内と分子間部分に分離し、分子内散乱関数からポリイオンの持続長（剛直性）をイオン強度の関数として求めた。その結果、静電持続長は通常の濃度域ではイオン強度の $-1/2$ 乗に比例することを見出し、理論家がしばしば用いる -1 乗に比例するとする理論的予測は誤りであることを明らかにした。
- (4) 高分子電解質溶液では、分子鎖セグメント間の静電反発力のため隣接セグメントは互いに接近出来ず相関孔 (correlation hole) を生じるが、これが SAXS 曲線にピークを与える。このピーク位置の濃度(C)依存性が準希薄溶液の C の $1/2$ 乗から濃厚溶液の C の $1/4$ 乗に変化するという理論の予測と一致することを示した。
- (5) 濃厚溶液から連続的にバルク状態に移行するのではなく、途中に不連続な静電反発力がほぼ完全に遮蔽されてしまう膨潤状態が存在することを初めて示した。
- (6) 以上の結果を用いて、希薄からバルクまでの広い濃度範囲に渡る高分子電解質水溶液の相図を分子量と濃度の関数として作成することに初めて成功した。

以上、本論文は長年の懸案であった高分子電解質水溶液の構造を広い濃度域に渡って明らかにしたものであり、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13年7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。