

氏 名	はら だ たもつ 原 田 保
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2024 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 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Ultra - Small - Angle Scattering Study of Formation Mechanism and Phase Transition of Colloidal Crystals (超小角散乱法によるコロイド結晶の形成機構と相転移に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 澤 本 光 男 教 授 橋 本 竹 治 教 授 東 谷 公

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、序章と2～8章で構成される。

第2章では、poly (methyl methacrylate) latex dispersion を用い、コロイド結晶構造内の粒子間距離の添加塩濃度依存性を USAXS 法により評価した。それぞれの塩濃度における粒子間構造因子を求め、これらより正確な粒子間距離を算出した。コロイド結晶構造内の最近接粒子間距離 ($2D_{\text{exp}}$) は、塩濃度の増加に伴い、極大を有する傾向が明らかとなった。この USAXS によって見出された粒子間距離の添加塩濃度依存性は、これまでの理論からは大きく異なる結果であった。このようなコロイド結晶構造の挙動は、これまで報告されておらず、USAXS 法によって、初めて見出されたものであった。

第3章では、粒子径・表面電荷数の異なる種々の latex を用い、USAXS によるコロイド結晶構造解析を行った。塩濃度の増加に対して、粒子間距離が極大を示し変化することは、どの試料においても観察された。これにより、添加塩濃度に対する $2D_{\text{exp}}$ の挙動、すなわち極大の出現に関する普遍性が確認された。また、それぞれの試料において、 $2D_{\text{exp}}$ の極大が $\kappa a = 1.3$ ($1/\kappa$: デバイ長, a : 粒子半径) 付近の塩濃度条件で得られることを見出した。さらに、この $\kappa a = 1.3$ 付近で、コロイド結晶の固液相転移が生じていることが示唆された。

第4章では、USAXS 法を用い種々の塩濃度で得られた粒子間構造因子と、パラクリスタル理論に基づくパラクリスタル格子因子を比較することにより、ラテックス分散液中のコロイド結晶構造の乱れの定量的解析を行った。その結果、分散液中の結晶構造が第2種の乱れをもつパラクリスタル結晶であることを示し、結晶構造の乱れが添加塩濃度の増加とともに一様に増加していることを明らかにした。さらに、 $2D_{\text{exp}}$ が極大値を示す $\kappa a = 1.3$ で、結晶構造の固液相転移が起きていることを定量的に示した。

第5章では、コロイド結晶構造形成におよぼすカウンターイオン種の効果を USAXS により評価した。中和度を変化させることにより、イオン雲の厚さを変化させずに、荷電粒子周囲のカウンターイオン種を変えることができることから、NaOH 水溶液を添加し、粒子表面電荷の中和度 (α) を変化させ、それに伴う、コロイド結晶構造の変化を USAXS 法により評価した。 $\alpha < 1$ では、 α の増加にともない、 $2D_{\text{exp}}$ が増加し、結晶構造が崩壊する現象を見出した。 $\alpha < 1$ では、粒子表面の強酸基から解離した H^+ が Na^+ にイオン交換する現象が粒子表面近傍で起きていると考えられ、カウンターイオン種が結晶構造形成に影響を及ぼすことを明らかにした。静電的粒子間相互作用に関する理論では、 H^+ と Na^+ はともに +1 価のイオンとして扱われ、この USAXS による結果は全く説明できない。本研究で得られた結果の背景には、カウンターイオンの運動性の相違が考えられ、結晶構造の形成において、静的な粒子間相互作用に加え、動的な相互作用も重要なファクターであることを示す興味深い結論を導いた。

第6章では、粒子間相互作用に斥力のみを仮定し、液体論を基礎とした理論 (Rescaled Mean Spherical Approximation) を用い最近接粒子間距離 ($2D_{\text{RMSA}}$) を算出し、この $2D_{\text{RMSA}}$ と USAXS によって得られた $2D_{\text{exp}}$ を比較した。 $\kappa a > 1.3$ の領域では、有効表面電荷数を考慮することにより、 $2D_{\text{RMSA}}$ と $2D_{\text{exp}}$ は良好な再現性を示した。この結果よ

り、 $\kappa a > 1.3$ の高塩濃度の領域では、構造が液体様であること、及び、現在まで用いられてきた一般的なコロイド粒子間相互作用に関する概念が妥当であることを明らかにした。

第7章では、線源にシンクロトロン放射光を用いた Synchrotron-USAXS 法、中性子線を用いた超小角中性子散乱 (USANS) 法により、コロイド結晶構造形成に関する新規な情報を得ることを試みた。第7章の前半では、Synchrotron-USAXS 法によるコロイド結晶構造形成に対する重力の影響の評価を行った。ポリスチレンラテックス粒子は、その比重が H_2O と D_2O の比重の間にあることから、 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 混合比を変化させることにより、分散液の比重を分散液中のポリスチレン粒子の比重と等しくし、重力の影響を取り除いた実験を試み、コロイド結晶構造形成に対する重力の影響を評価した。通常の X 線線源ではポリスチレン粒子と分散液の電子密度差は小さくこのような測定は不可能であるが、より強力な線源である Synchrotron 放射光を用い初めて可能となった研究であった。この測定の結果、重力の影響がない条件でも、結晶欠陥の少ないコロイド結晶構造が分散液中に形成することが明らかにした。第7章の後半、USANS 法による異種2粒子混合系におけるコロイド結晶構造解析を行った。 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 混合比を変化させることによって、分散液の中性子散乱長密度を変え、多成分コロイド系におけるそれぞれの成分の情報を得ることが出来るコントラストマッチング法を用い、異種2粒子混合系におけるそれぞれの粒子の形成する結晶構造を USANS により評価した。この結果より、USANS 法が多成分コロイド系における結晶構造の解析に対して、強力な手段であることを示し、コロイド粒子混合比の変化に伴い、分散液中の結晶構造が大きく変化することを明らかにした。

第8章では、希薄混合コロイド分散系中の合金様コロイド結晶構造形成に関する研究を USANS 法により行った。合金様コロイド結晶構造の研究は、顕微鏡法を用い行われてきたが、これらの研究は、高い粒子濃度領域に限られていた。この研究では、より粒子濃度の低い条件での、USANS 法によるコロイド結晶構造の解析を行った。それぞれの因子からの散乱をコントラストマッチング法により評価し、さらに2成分間の部分散乱強度を得ることに成功した。この結果、粒子濃度の低い領域でも、合金様コロイド結晶構造の形成が示唆された。

論文審査の結果の要旨

本研究は、分散液内部のコロイド結晶構造形成を詳細に評価し、これまで明らかにされていなかったバルク中の粒子の挙動を明確にすることを目的としており、非常に高い小角分解能を有し、分散液の内部の構造を3次元的に解析することが可能な超小角 X 線散乱 (ultra-small-angle X-ray scattering, USAXS) 法・超小角中性子散乱 (ultra-small-angle neutron scattering, USANS) 法を応用し、バルク中のコロイド結晶構造の形成挙動と相転移を解明したものである。得られた知見は以下の通りである。

1. USAXS・USANS 法がコロイド結晶構造の3次元的な解析に非常に有効な手段であることを明らかにしただけでなく、これまでの測定方法では得ることがなかったコロイド結晶構造形成機構に対する新規な情報を得ることに成功した。
2. 塩を添加することにより、粒子間のクーロン相互作用を遮蔽し、コロイド結晶構造の変化を USAXS によって評価した一連の研究では、結晶構造内の粒子間距離が添加塩濃度に対して極大を有するというコロイド結晶構造形成に関する新規で重要な知見を見出した。
3. USAXS によって得られた粒子間距離が極大を有する塩濃度条件において、コロイド結晶構造の固液相転移が生じていることを明らかにした。
4. 線源に、シンクロトロン放射光を用いることにより、これまで得ることが不可能であったコロイド結晶構造形成挙動に関する種々の情報を得ることに成功した。
5. USANS 法にコントラストバリエーション法を応用した結果からは、混合コロイド分散液中の希薄粒子濃度領域におけるコロイド結晶構造の形成挙動に関する知見を得ることに成功した。

以上、要するに、本論文は、超小角散乱法をコロイド結晶構造形成挙動の解析に応用し、コロイド分散系のバルク中の挙動を評価する一連の研究手法を確立しただけでなく、荷電高分子微粒子間の相互作用を理解する上で重要かつ基礎的な知見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認める。

また、平成13年1月19日、論文内容とそれに関連した事項についての試問を行った結果、合格と認めた。