

|             |                                                     |
|-------------|-----------------------------------------------------|
| 氏 名         | くろ かわ ひで のぶ<br>黒 川 秀 信                              |
| 学 位 の 種 類   | 博 士 (学 術)                                           |
| 学 位 記 番 号   | 博 甲 第 3 号                                           |
| 学位授与の日付     | 平成 4 年 3 月 25 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   | 工芸科学研究科機能科学専攻                                       |
| 学 位 論 文 題 目 | ポリビニルアルコールのゲルおよび固体状態における構造と物性に関する研究                 |
| 審 査 委 員     | (主査)<br>教 授 野 村 春 治<br>教 授 北 尾 敏 男      教 授 伊 藤 泰 輔 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

ポリビニルアルコール (PVA) は1950年頃から、その吸湿性を活かした綿の代替繊維として、衣料用および産業用資材として広範な用途に用いられてきた高分子材料であるが、近年、繊維をはじめとする高分子材料の高付加価値化が進む中で、ポリビニルアルコールも新素材として見直され、再びその開発研究が盛んに行われるようになってきている。新素材としてのポリビニルアルコールの研究には、ゲル紡糸によるポリビニルアルコール繊維の高強力・高弾性率化に関する研究もあるが、ポリビニルアルコールゲルに関する研究も盛んに行われている。ポリビニルアルコールの水溶液がゲルを形成することは以前から知られていたが、その用途は洗濯糊などの限られた範囲であった。しかし、このゲルも高分子材料のハイテク化ならびに医療技術の進歩にともなってその用途は急速に広がってきている。そもそも、ゲルという物質形態は、眼球、関節など生体内の随所にみられるものであり、生物が生存していくうえでなくてはならないものである。それゆえ、代替組織や代替器官としてのゲルへの期待は当然大きなものがあるといえる。特に、ポリビニルアルコールが医用材料として適する理由は、その分子構造内に多くの水酸基を持つため生体適合性に優れ、また、構成元素が炭素、水素、酸素と単純なものであるため毒性が低いことも挙げられる。

ゲルに関する学術的な基礎研究はここ10年ほどの間に飛躍的に発展しゲルに対する理解は深まってきたものの、未だゲルという物質形態が完全に理解された訳ではない。このことは、ゲルという物質形態の多様性の現れであるということもできる。このゲルの基礎研究にもいくつかの流れがある。一つは、高分子合成や高分子反応などの理論と知識を背景として、ゲルを化学的に合成し、ゲルを化学的に理解しようとするものである。また、ゴムに関してなされてきた膨大な研究の集積を応用し、ゲルを溶媒を含んだ高分子網目として考えることで、ゲルをゴムの延長線上に位置づけた研究もある。これらの研究を古典的なゲル研究とするならば、高分子溶液や高分子ブレンドなどに対して構築され

てきた熱力学の理論と構造解析の手法をゲルへと応用する研究は、ゲルの基礎研究の新しい流れの一つであるといえる。

本論文では、上述のような学術的背景のもとで、新素材として非常に注目を集めているポリビニルアルコールゲルにおける、ゲルの形成機構、ゲルの固化および固体状態に関する分子論的構造解析をまとめたものである。

第一章では、ポリビニルアルコール水溶液がホウ酸イオンを架橋剤として形成するゲルに対し中性子小角散乱実験を行い、このゲルが相関長さを持ったドメインによって空間的に充填されており、各ドメイン内では2.6から2.8の次元を持つフラクタル的構造を有していることを解明している。また、この値が化学的に架橋されたゲルにおけるフラクタル次元2.5に比べて大きな値となっていることより、ポリビニルアルコール—ホウ酸系のゲルではポリビニルアルコール分子鎖間に水素結合による強い相互作用が存在するため、化学的に架橋されたゲルなどに比べて、系が密に充填された構造を持っていると結論している。

第二章では、第一章で試料として用いられたポリビニルアルコール—ホウ酸系水溶液のゲル化挙動および熱力学的な性質について詳しく解析し、系がゲル化するために最低限必要な濃度は、分子鎖が重なり合い始める濃度  $C^*$  と等価であることを確認している。また、この系の特異な粘度挙動や相分離挙動がポリビニルアルコールとホウ酸イオンとの間での二種類のコンプレックス形成による結果であることを明らかにしている。

第三章では、ポリビニルアルコール水溶液が架橋剤なしに、微結晶や水素結合などを架橋点として形成されると考えられているゲルの物理的構造を、中性子小角散乱実験の結果を解析し、このゲルが、セグメント密度の疎な領域が枝状に細かく分岐したような構造を有し、これが融解にともなって徐々に消滅し、その後、微結晶のようなより密度の高い構造が融解していくという、ゲル—ゾル転移過程を解明している。

第四章では、ポリビニルアルコールの固体状態における基本的な性質の一つとして、変形したポリビニルアルコールフィルムにおける分子鎖の非対称性に関して議論している。水溶液からキャストされたポリビニルアルコールフィルムを固相共押し出しにより変形させ、変形方向および垂直方向の分子鎖の慣性半径および分子鎖の配向状態を、中性子小角散乱実験と複屈折測定の結果を用いて解析し、フィルム中のポリビニルアルコール分子鎖は巨視的な延伸倍率が約5倍程度までアフィンの変形し、その時の配向係数は約0.7にも達していることを確認している。この値は、ポリスチレンの場合において報告されている値、0.29に比べてはるかに大きな値となっていることから、ポリビニルアルコールフィルム中の水素結合は系の変形にともなう分子鎖のすべりを抑え、巨視的な歪がより効果的に微視的な分子レベルにまで伝達されることを明らかにしている。

第五章では、ポリビニルアルコール—ホウ酸系のゲル状態から凝固固化されたフィルムについて、通常のポリビニルアルコールフィルムと比較することによりその構造と物性の特徴を解析している。ゲルフィルムは通常のフィルムに比べ高温まで高い弾性率を維持し、また耐熱水性にも優れていることが確認されたことから、ポリビニルアルコールとホウ酸イオン間の架橋構造がフィルムという固体

状態においても存在することを推論し、さらに、これによって固体中での結晶の形成が抑制されることも明らかにしている。

### 論文審査結果の要旨

前述のように、本論文では最近のPVAおよびゲルに関する研究動向を背景に、PVAが形成するゲルの構造を最新の測定技法である中性子小角散乱実験によって解析するとともに、PVAフィルムの延伸性と分子鎖形態の変形状態の解明、さらにはPVAゲルから凝固固化されたフィルムの構造と物性に関する研究を通して、学術上有為かつ新規な結論を得るとともに、PVAとそのゲルの新規の工学的応用に関する有用な結論を得ている。また、本論文は下記の学会誌に掲載された5つの報文（印刷中の3報を含む）をもとにまとめられたものであり、国際的にも高い評価を得ている。内1報は申請者が筆頭著者となっている。

第1章：柴山充弘、他、Polymer、Vol. 33、印刷中（1991年7月受理）

第2章：黒川秀信、他、Polymer、Vol. 33、2182-2188（1992）

第3章：W. Wu、他、Macromolecules、Vol. 23、2245-2251（1990）

第4章：柴山充弘、他、Macromolecules、Vol. 23、1438-1443（1990）

第5章：佐野真弘、他、繊維学会誌、Vol. 48、74-83（1992）