

氏 名	いっ かい ふみ よし 一 階 文 良
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 102 号
学位授与の日付	平 成 8 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	Complexation of Poly (vinyl alcohol)-Congo Red Aqueous Solutions
審 査 委 員	(主査) 教 授 野 村 春 治 教 授 梶 原 莞 爾 教 授 功 刀 滋 助教授 柴 山 充 弘

論 文 内 容 の 要 旨

高分子-イオン錯体ゲルは高分子鎖とイオンとの錯体形成反応により生成し、その性質は錯化平衡、高分子電解質効果、可逆的な架橋形成などの複雑な効果に左右される。近年、この技術は写真や化粧品、さらには、食品業界で大きな関心を集めており、学術的にも上述の分子間相互作用（水素結合、静電相互作用、ゲル化）は生体内の活動メカニズムとも深い関係があると考えられている。本申請論文は、ポリビニルアルコール (PVA)-コンゴレッド (CR) 系ゲルにおける物理化学的挙動の解析から、分子間相互作用の基本的な機構を解明することを目的としており、緒言ならびに結語を除き、以下のように、4 章より成っている。

第一章では、PVA-CR 錯体の希薄溶液中での粘度挙動から、高分子鎖の広がりや分子間相互作用との関係について述べている。特に、高分子電解質系と高分子-イオン錯体系との相違、ならびに添加塩系 (PVA-ホウ酸塩系) との相違について検討を行っている。その結果、添加塩系である PVA-ホウ酸塩系との比較により、PVA-CR 系に特有の強い静電反発相互作用の存在を確認している。また、低い CR 濃度における PVA-CR 系の還元粘度の PVA 濃度依存性は高分子電解質に見られるものと同様な挙動が得られているが、高い CR 濃度においては PVA 濃度の増加に伴って粘度の極大が得られている。これは高分子電解質においても見られるが、CR 濃度の増加に伴って極大ピークは高 PVA 濃度側に移動しており、高分子電解質での移動方向とは反対である。しかしながら、これらの実験結果は静電相互作用を考慮した理論計算によって証明されている。この証明により、PVA-CR 系での特徴である無添加塩系の効果と錯体形成に伴う増粘効果が解明されている。

第二章では、PVA-CR 系のゲル化機構について述べている。ここでは、添加塩系では見られない特異な再帰的ゾル-ゲル相転移挙動を発見している。これは特定の PVA 濃度範囲において架橋剤である CR 濃度の増加に伴ってゾル相 1-ゲル相 1-ゾル相 2-ゲル相 2 と相状態が変化するものである。前述のホウ酸系やバナジン酸系の水溶液では PVA 濃度及び架橋剤濃度が増すにつれてゲル化領域が広がっており、これは通常のサイト-ボンドパーコレーションのゲル化理論で表される相図である。この再帰的な相挙動は塩添加により抑制されることから、ゾル相 2 の出現には PVA 分子鎖に結びついた CR 分子間の静電反発効果が強く関与していることを見出している。また、ゾル-ゲル転移温度測定によって求められた架橋形成エンタルピー ΔH の CR 濃度依存性では、ゾル 2 からゲル 2 への転移が見られる CR 濃度を境にして、それ以上の CR 濃度では ΔH は急激に低下することを見出し、強い架橋構造（二次的な水素結合）が形成されていることを解明している。これらの結果より、以下のような架橋機構を提案している。①ゲル 1

の領域では、CR 分子は架橋剤として有効に働き、CR のアミノ基と PVA 鎖の水酸基との水素結合による架橋でゲルが形成されている。②ゾル 2 の領域では、CR 濃度の増加により、PVA 鎖上に付着した CR イオン間の静電反発効果が無視できなくなり、PVA 分子間の結合は切られ、ゾルとなる。この静電相互作用については、希薄溶液中での粘度測定により、第一章で説明されている。③ゲル 2 の領域では、さらなる CR 濃度の増加により、分子間の静電反発は系中に多量に存在するフリーな CR イオンによる遮蔽効果により抑制され、再び結合が起こりゲルとなる。このゲル 2 の領域では、強い架橋構造が形成されていることから、CR 分子中のアゾ基も関与した二次的な架橋が形成されている。

第三章では、巨視的に観測された再帰的ゾル-ゲル相転移挙動と微視的な構造との関係について小角 X 線散乱および小角中性子散乱法によって解析した結果について述べている。補正された散乱強度関数のクラトキープロットによる解析では、クラスター形成あるいはゲル化による散乱極大を観測している。系中の溶液成分のゆらぎを表すローレンツ関数と錯体形成やゲル化による静的な不均一性を表すガウス関数の和として散乱強度関数を解析することにより種々の構造パラメータを求めており、これらの構造パラメータは、高 CR 濃度側でのゾル 2 からゲル 2 への転移では CR イオンの強い静電遮蔽効果により転移には鈍感であること、また、低濃度側でのゾル 1 からゲル 1 およびゲル 1 からゾル 2 への転移では比較的敏感な変化することを示している。この結果より、巨視的な転移挙動は微視的な構造を強く反映していることを証明している。

第四章では、第 1 章から第 3 章で解析した巨視的な挙動と微視的な構造との中間にあたる準微視的な構造を動的散乱法により解析した結果を述べている。得られた強度-強度自己相関関数は単一指数関数と伸張指数関数の和として解析し、二種の拡散係数 D_f (速い拡散) および D_s (遅い拡散) を得ている。また、速い拡散係数 D_f からモード-モードカップリング理論によって見掛けの相関長を求めている。この相関長の変化はゾル-ゲル転移には敏感ではないが、CR 濃度と共に減少し、静電遮蔽効果と関係づけられることを証明している。さらに、遅い拡散係数 D_s は特定の PVA 濃度において、CR 濃度の増加に伴って増減を繰り返し、再帰的なゾル-ゲル相転移挙動とよく対応することを説明している。この結果より分子鎖の運動性が巨視的なゾル-ゲル転移と良好な対応を示していることを証明している。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、ポリビニルアルコール (PVA)-コンゴーレッド (CR) 系ゲルにおける、錯化平衡、高分子電解質効果、可逆的架橋形成などの複雑な分子間相互作用の分子論的に解析した学術的に価値ある論文である。特に、① PVA-CR 系での特徴である無添加塩系の効果と錯体形成に伴う増粘効果の解明 ② 添加塩系では見られない特異な再帰的ゾル-ゲル相転移挙動の発見とその分子論的解明 ③ 巨視的な転移挙動と微視的な構造との強い相関性の証明 ④ 分子鎖の運動性と巨視的なゲルのゾル-ゲル転移との良好な対応関係の証明 等、この系における種々の分子間相互作用による幅広い空間スケールの構造と物性との明確な対応関係を実験的および理論的に証明しており、高分子-イオン錯体系の研究に重要な知見を与えている。

本論文の内容は、下記の 5 つの報文として公表済または公表予定である。

- (1) 柴山充弘、他、Macromolecules, Vol. 27, 1738-1743 (1994)
- (2) 柴山充弘、他、Macromolecules, Vol. 27, 6383-6388 (1994)
- (3) 柴山充弘、他、Polymer, Vol. 35, 5716-5721 (1994)
- (4) 柴山充弘、他、Macromol. Symp., Vol. 93, 277-281 (1995)
- (5) 一階文良、他、J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 印刷中