

氏 名(本 籍)	陳 明 華 (中 国)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,677 号
学位授与年月日	平成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Studies on the Desorption Behavior of Polymers from Solid-Liquid Interfaces (固／液界面からの高分子の脱着性に関する研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘
副 査	筑波大学教授 理学博士 河 鳶 拓 治
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学助教授 理学博士 古 澤 邦 夫

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

高分子の吸着挙動は、新素材の開発、高性能複合材料の調製及びコロイド分散系の安定性等に重要な役割を果たすと共に、高分子界面化学分野の重要な基礎研究課題の一つでもある。界面における高分子の研究は、今まで主に高分子の溶液側から固体、液体界面側への吸着挙動を通して研究されており、吸着した高分子の脱着性を通して研究された例はほとんどない。本研究は固／液界面からの高分子の脱着挙動を調べることで吸着高分子に関する検討を行った数少ない研究例の一つである。そのためにまず新しい脱着性の実験法—連続溶離法—を開発し、各吸着系における高分子の吸（脱）着挙動の検討から、新しい高分子の脱着機構を提言を行い、その機構に基づいて吸着エネルギーの算出を行っている。得られた成果は以下のように要約できる。

本研究は新しい高分子脱着性の研究法—連続溶離法—の開発に端を発している。この実験法はカラム、微流量ポンプ、UV 検出器及びデータ処理部分より成り、高分子を吸着させた担体粒子をカラムに充填し、ポンプでいろいろな組成の溶離液を段階的に流し、各段階での高分子の溶離曲線（脱離高分子濃度対時間曲線）を求める。溶離過程はまず吸着溶媒を長時間流し、続いて良溶媒を流すと吸着高分子の脱着曲線が得られ、その面積から吸（脱）着量が計算できる。さらに組成の異なる溶離液を段階的に繰り返し流すと、曲線の形状から脱離機構を詳細に調べることができる。

まず表面特性の異なる  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子表面に対し、ポリスチレン (PS) 及び末端変性ポリスチレン (PS-X) の吸（脱）着特性を連続溶離法で調べ、これらの系ではいずれも Lewis 酸／塩基の相互作用で吸着が進行し、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面では、PS 或は PS-X 分子はいずれも “train-loop-tail” 型の多点吸着構造を、また、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の表面では PS-X のコイルが最密充填構造で配向していることを高分子溶液論の解析から示した。次に多孔性担体表面からの各種高分子の脱着プロセスを詳細に検討し、孔径とコイルサイズの相関より、異なった脱着—拡散—溶出の 3 プロセスに支配された溶離過程を取ることを示した。

さらに末端基だけで吸着した高分子の吸着エネルギーの新しい解析法に言及している。本研究によると飽和吸着した高分子吸着層は純溶媒相と共存して平衡状態を取っている。これは吸着セグメントによる担体への高分子の保持力と溶媒分子による吸着層への浸透圧による脱着力が釣り合った状態にあると考えられる。従って、高分子吸着層中の浸透圧力を計算すれば表面への吸着エネルギーが求められることになる。実際 PS-X の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面への吸着は末端基だけの吸着のため、高分子吸着層の浸透圧力は Flory-Huggins 理論で計算でき、本系での吸

着エネルギーとして $4.2kT$ の値を導いた。

最後に一般高分子の吸（脱）着過程において浸透圧効果の役割について論述している。連続溶離法の実験において溶離液に良溶媒分子を加えることは脱着に対する二つの効果を与える。一つは、この良溶媒分子と吸着対（高分子セグメント—表面サイト）との競争作用（displacement 効果）であり、もう一つは良溶媒分子と吸着層中の loop や tail セグメント間の相互作用に基づく浸透圧力の上昇効果である。この二つの効果はいずれも吸着高分子の脱着性に影響を与えるが、displacement 効果は良溶媒の濃度増加と共に脱着力を高めるのに対し、浸透圧効果は、吸着層のセグメント密度の低下に伴って脱着性を低下させる傾向を示す。末端基による強い吸着系では、脱着後期の段階で、良溶媒濃度が高くなった状態でも、なお強く吸着している吸着対には displacement 効果は小さく、浸透圧効果のみを考慮し解析結果が実験結果とよく一致することを示した。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

高分子吸着の研究の歴史は古く、約30年前より理論及び実験の両側面より研究が進められており、特に近年新しい実験法の開発に伴って急激な進歩をとげている。しかし、高分子吸着の（不）可逆性や吸着分子のコンフォメーションに関する問題等は不明確のままであり、これらの問題は高分子界面化学分野の残された重要課題の一つであった。本研究は此の様な研究動向の中で、従来と全く異なる研究手段、即ち吸着した高分子の脱着性に着目した、従来と逆方向からアプローチで得られた新しい高分子吸着の研究成果を述べている。ここで使用した高分子研究法、“連続溶離法”は本研究のオリジナルであり、この手法を駆使することにより他に類を見ない数々の新しい知見を得るに至った。

先ず高分子吸着は不可逆過程であることを見事に実証した点が本研究の大きな成果の一つであろう。即ち、吸着系において吸着溶液を無限希釈しても吸着高分子は全く脱着しない。一方、吸着系の他の条件、例えば溶液側の溶媒組成や競争吸着剤などを添加すると前吸着した高分子は容易に脱着するという興味ある特性を有することを新しく開発した連続溶離法で実証している。

ここで得られた高分子吸（脱）着性に関する一つ一つの研究成果は、世界の多くのグループによって進められているものと大筋において異なるものではないが、研究が緻密でその解析を深く掘り下げている点で他に類をみない。例えば多孔性担体からの吸着高分子の溶離過程は脱着—拡散—溶出の三プロセスで支配され、孔径と高分子コイルの相互サイズの違いによってどのプロセスが大きく影響あたえるかをきめ細かく実験と解析で説明している。幾多の成果のなかで高分子の脱着機構に浸透圧効果を導入した点は本研究の独創であり、最も高く評価できる点であろう。従来脱着機構としての良溶媒分子の displacement 効果だけで説明されていたが脱着の driving force に浸透圧効果を加味して考察すると高分子の脱着現象のみならず、高分子吸着全般にかんする未解決挙動が全面的に矛盾なく説明され、プロセスの解明に役立つことを指摘した点は本研究分野の発展に大きく寄与するものと信じる。

このように本論文は多くの新知見と独創性を備えており学会へのインパクトも大きい。また、本論文の内容を発表した論文誌はいずれも国際的に高く評価されているものである。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。