

氏名 (本籍)	DOAN THI HAI YEN (ベトナム)
学位の種類	博士 (農学)
学位記番号	博 甲 第 9692 号
学位授与年月日	令和 2 年 9 月 25 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	生命環境科学研究科
学位論文題目	Analysis of Adsorbing Behavior of Various Types of Polyelectrolytes and Their Binary Mixture on the Negatively Charged Polystyrene Sulphate Latex Particles Studied by Means of Particle Tracking of Brownian Motion and Electrokinetics (ブラウン粒子追跡法および界面動電的手法による負に帯電したサルフェートラテックスに対する数種類の高分子電解質およびその複合体の吸着挙動の解析)
主査	筑波大学教授 足立 泰久 農学博士
副査	筑波大学准教授 小林 幹佳 博士 (農学)
副査	筑波大学助教 小川 和義 博士 (生物工学)
副査	筑波大学助教 山下 祐司 博士 (農学)
副査	Vietnam National University, Hanoi Lecturer Pham Tien Duc 博士 (農学)

論 文 の 要 旨

水溶性の高分子は、水中に浮遊するコロイド粒子同士を互いに凝集させ巨大なフロックを形成させて固液分離を促進する効果、土粒子同士を固定させ侵食防止に資する効果など、コロイド粒子の凝集を介して出現する優れた機能を持っている。しかし、その機構は必ずしも明らかではない。本論文において著者は、この問題を理解する鍵が、実際に施用される高分子 (高分子電解質) の吸着挙動にあると考え、モデルコロイド粒子を用いて複数種の高分子電解質による実証的研究を報告している。

第1章において著者は、コロイドの凝集を誘発する機構が、粒子に吸着する高分子の架橋作用、粒子表面と反対符号を有する高分子鎖の吸着による荷電中和作用などが報告されていることをまとめている。また、これまで界面における高分子の吸着形態が熱力学的な平衡論の立場からループ-テール-トレインモデルによって説明されているものの、それが実際にどの様にして粒子間の凝集に関わるかは必ずしも明らかでないこと、加えて電気的な作用に関わる高分子電解質では、コロイド粒子への吸着形態そのものが十分理解されていないことなどを述べている。また、更に重要な指摘として、実用上の系においては吸着層の厚さが時間の関数として (以下 $\delta(t)$) 溶存状態を反映したランダムコイル状のものから、吸着して十分時間経過して示す平らな形態へダイナミックに変化することを挙げ、その変化予測の不確定性から実際にコロイドの凝集を解析する立場からは、明確な条件でコロイド粒子に吸着する高分子電解質の厚さを個別的に測定することが重要であることを結論づけている。粒子に吸着した高分子層の厚さを測定する方法としては、光学顕微鏡下において粒子径が既知の単一コロイド粒子のブラウン運動の軌跡をトレースし、粒子移動の自乗平均をアインシュタインの理論に基づいて解析する方法 (以下BMPTA) が有効である。著者はこの方法を要約し、本章の最後にこの方法を適用した本研究の構成をまとめている。

第2章において著者は、コロイド粒子に対する高分子電解質の分子種固有問題の一つとして、負に帯電したサルフェートラテックス (以下Su1-PSL) 粒子に対し、負に帯電したポリアクリル酸 (分子量約 $5 \times 10^3 \text{ g/mol}$) (以下PAA5K) が吸着することを述べている。このことは、著者が行なった電気泳動移動度 (以下EPM) 及びBMPT

Aによる $\delta(t)$ の測定結果によって確認される。特に後者では、得られた吸着層の厚さが分子量から見積もられる値の2倍程度になることが示された。著者はこの現象の理由を確かめるためにFTIR測定を試み、水素結合、疎水性相互作用の波長領域に変化が生じることを報告し、分子構造に基づいた解釈を提案している。

第3章において著者は、負に帯電したSu1-PSL粒子に対し、正に帯電したポリジメチルエチルメタクリレート（分子量約 5×10^6 ）（以下PTMAC5M）、及びその主鎖の荷電密度を下げたアクリルアミドとの共重合体（分子量約 5×10^6 ）（以下PTMC5M）について、実際の凝集操作を想定し、混合後一気に飽和吸着を越すような濃度での吸着実験を試み、吸着層の厚さと動電的性質が示す経時変化に対する緩和を解析し報告している。実験は、イオン強度をパラメータとして行い、溶存する高分子の静電的な膨潤の影響を調べることを目的とした。実験の結果、PTMAC5Mでは、吸着層がEPMを支配するコア領域がBMPTAによって定まる $\delta(t)$ の内部に形成され、 $\delta(t)$ が緩和し小さくなくてもコア領域はほぼ一定に保たれること、 $\delta(t)$ の緩和は特にイオン強度の低い時に増幅されることが明らかにされた。また、 $t \rightarrow \infty$ とした場合には、本研究で得られた結果が平衡状態を想定して得られている既往の報告結果と整合する傾向が出現することを確認した。一方、荷電密度の低いPTMC5Mにおいても、初期吸着層厚の緩和がPTMAC5Mと同じタイムスケールで見られるものの、スタート点の $\delta(t)$ はPTMAC5Mほど大きくはならないことが示された。またEPMの値は必ずしも一定ではなく、 $\delta(t)$ が変化しなくてもEPMが変化する場合を見出している。この結果は初期に一定の厚みを持つ高分子1つ分の吸着層が形成され、その中で荷電分布の再配列が生じることを示唆している。また高分子鎖の荷電密度の違いによって吸着層の緩和の仕方に大きな変化が生じる事実は、高分子電解質の荷電密度が吸着層の構造や緩和のダイナミクスに大きく影響する因子であることを物語る。

第4章において著者は、第2章、第3章の結果に基づいて、予めPAA5KとSu1-PSLを共存させて、PTMAC5Mの吸着実験を行い、正負二種類の高分子電解質が同時に関与する系における $\delta(t)$ ならびに対応するEPMの変化を報告している。実験結果は、PTMAC5Mに対するPAA5Kの濃度比によって整理され、その比がある閾値（0.2~0.5）を超すと正負それぞれ反対符号を有する高分子電解質複合体の形成により、 $\delta(t)$ が顕著に小さくなること、及びそれに対応して緩和が検出しにくくなることを確認した。また、イオン強度を変化させた実験から、イオン強度を上げていくと $\delta(t)$ の低下が弱められことが確認され、高分子電解質複合体の形成による効果であることを裏付けた。

第5章において著者は研究全体を総括し、BMPTAとEPMを併用した高分子電解質吸着層の解析は有効であり、新しい知見として、①負荷電を有するポリアクリル酸は負に帯電するサルフェートラテックス表面に吸着すること、その理由として非静電的な高分子セグメントと表面分子、及び高分子セグメント間の相互作用（引力）が重要であること。②過飽和な状態で吸着した高分子電解質の緩和過程の解析から、高分子電解質鎖の電荷密度が、コロイド粒子表面における高分子電解質鎖の動的変化に重要な因子であること。③正負二種類の高分子電解質が関わるコロイド粒子への高分子電解質の吸着は高分子電解質複合体の形成が重要な因子となること。などを得たことをまとめ、今後の課題としては、2章において指摘した分子固有の相互作用を3章、4章で扱う問題へ関連付け、吸着緩和の体系化を図ること、さらにその成果をコロイドの凝集の問題へ還元し応用展開することなどを挙げた。

審 査 の 要 旨

高分子(電解質)は水素結合、疎水性相互作用、静電引力などの作用でコロイド粒子表面に吸着し、荷電状態の変化や架橋作用によってコロイド粒子の凝集を誘発する。また、粒子のまわりに吸着層を発達させる場合には、コロイド分散系の安定性を高める。従って、コロイド粒子の凝集分散を制御する観点からは、高分子の吸着について理解することが重要である。特に最近では複数種の高分子や高分子電解質を同時に作用させることが行われており、個々の機構とそれらが複合する機構の理解の枠組が重要であるが、体系的な検討は十分行われていない。本研究ではこの問題を解く鍵が、実際に使用する高分子のコロイド粒子に対する吸着の動的な現象の素過程とその周辺への関連の理解にあることを指摘し、モデル系を設定し、吸着に関与する分子種固有の事項や動力学の重要性を実証した。得られたデータは新規なものであり、当該分野の発展において学術的に価値のあるものである。

令和2年7月20日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。