

# A STUDY ON THE PHASE BEHAVIORS IN TERNARY POLYMER SOLUTION

山下, 祐太郎

<https://hdl.handle.net/2324/1654649>

---

出版情報 : 九州大学, 2015, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 : やむを得ない事由により本文ファイル非公開 (3)

氏 名 : 山下 祐太郎

論 文 名 : A study on the phase behaviors in ternary polymer solution.  
(3成分高分子混合溶液系における相挙動の研究)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

高分子系には様々な転移現象が観測され、その各々が高分子物理学上の一つの研究分野を形成するほど数多くの研究がなされている。多くの転移現象のなかでも、高分子溶液系の相分離とゾル-ゲル転移は、特に重要な研究対象となっている。高分子溶液の相分離は、系の熱力学的な不安定性によって誘起される相転移現象であるが、高分子が多く単量体のつながりによって構成されているため、低分子の二成分混合液体とは質的に異なった挙動を示すことが知られている。高分子溶液の相分離に対しては Flory と Huggins が構築した平均場理論により、その相挙動を説明できることが明らかにされている。これに対して、高分子溶液のゾル-ゲル転移は、溶液内の高分子鎖のつながり、換言するならば、結合性の発散によって生ずる現象と理解されている。ゾル-ゲル転移は、幾何学的モデルであるパーコレーション過程との類似性に基づいた議論がなされており、これを裏付ける数多くの成果が報告されている。高分子と溶媒で構成される単純な溶液では、上述したようにいくつかの理論的な背景があり、また多くの系における相挙動が実験、理論の両面から解明されており、転移現象の理解は深まっているものといえる。これに対して、高分子と溶媒からなる高分子溶液に第3成分を加えた、いわゆる高分子3成分系の相挙動に関する系統的な研究はほとんどなされていない。僅かに、高分子と2種類の溶媒からなる3成分系において、2件の系統的な研究例が報告されているのみである。したがって、高分子3成分系の相挙動については、未だに定量的な理解には至っていない状況にある。そこで、本研究では、水を溶媒とした2種類の水溶性高分子からなる高分子3成分系について、その相挙動を明らかにすることを目的に研究を行った。

本研究では、ゼラチンと水の2成分系に、さらに親水性の高分子であるポリエチレングリコール (PEG) を加えた3成分系を対象とした。ゼラチンと水の2成分系溶液に高分子量の PEG を僅かに添加することにより、溶液の白濁・沈殿の発生・透明ゲルの形成・白濁ゲルの形成など様々な変化の生ずることが観測、報告されている。したがって、最初に高分子量 PEG を添加した系の相図を調べた。高分子量の PEG (分子量 ; 6000 あるいは 20000) を数%添加した系において、溶液の相分離とゲル化が生ずることが明らかとなった。相分離とゾル-ゲル転移の境界を明確に分離して決定することはできなかったが、溶液はゼラチンに富む相と PEG に富む相に分離した後、ゼラチンに富む相がゲル化することがわかった。この系においては、相分離とゲル化の定量的な関係を見いだすことはできなかった[1]。このような結果となった一つの理由として、用いた PEG の分子量が大きかったため、PEG の濃度を広範囲で変えることができなかったことが考えられる。

次に、この結果を勘案し、第3成分としてエチレングリコールの2、3、4量体の PEG オリゴマーならびに分子量 400 (8量体相当) と 1000 (22量体相当) の PEG を系に添加して相挙動を観測することにした。この系では、PEG 成分の濃度を広い範囲で変えることができる。PEG 成分の濃

度を 10% に固定した場合、2~4 量体を添加した系ではゾル-ゲル転移のみが観測されることがわかった。これに対して、PEG400 と 1000 を添加した系においては、ゾル-ゲル転移のみならず、溶液の相分離が観測された。PEG400 を添加した系においては、ゾル-ゲル転移の境界と相分離の境界は相分離の臨界点において交差することがわかった。これに対して、PEG1000 を添加した系においては、相分離の境界はゾル-ゲル転移の境界より高温側かつゼラチン濃度の低濃度側にシフトすることが明らかになった。このような結果は、サイト・ボンド相関パーコレーションモデルから予想される相挙動と類似している。このことから、PEG と水があたかもゼラチンの貧溶媒として作用していることが示唆される。したがって、当該 3 成分系においては、温度を変えることにより様々な溶液もしくはゲルの状態が形成されることが明らかになった[2]。

ここで用いた 3 成分系では、相分離とゾル-ゲル転移という二つの質的に異なった転移現象の境界が交差しているため、濃度と温度で張られる相空間は基本的に 4 つの領域に分割される。そこで次に、これらの相間の転移のダイナミクスを明らかにすることを目的に、小角光散乱ならびに顕微鏡観察を併用して観測を行った。この測定により、第一に、液体-液体相分離の初期にはスピノダル分解的に、後期には核生成-成長的に相分離が進むことがわかった。第二に、ゲル化の後に相分離が起こる条件では冷却の速度によりダイナミクスが大きく変化することがわかった。最後に、相分離の境界とゲル化の境界が交差する点においては、双連続構造が形成されることを示唆する結果を得た。これらの結果については、現在論文投稿の準備中である[3]。

#### 文献

- [1] M. Yanagisawa, Y. Yamashita, S. Mukai, M. Annaka, and M. Tokita, *J. Mol. Liq.*, **200**, 2-6 (2014).
- [2] Y. Yamashita, M. Yanagisawa, and M. Tokita, *J. Mol. Liq.*, **200**, 47-51 (2014).
- [3] Y. Yamashita, M. Yanagisawa, and M. Tokita, in preparation.