

氏 名 (本籍)	須 田 光 広 (岐阜県)
学 位 の 種 類	博 士 (工学)
学 位 授 与 番 号	甲第 210 号
学 位 授 与 日 付	平成 15 年 9 月 10 日
専 攻	物質工学専攻
学 位 論 文 題 目	Physico-chemical Properties of Alternate Multi-layered Complexes of Macroions and Colloidal Spheres (高分子イオンコロイド球交互多層錯体の物理化学的研究)
学位論文審査委員	(主査) 教 授 大久保 恒 夫 (副査) 教 授 三 輪 實 教 授 紘 村 知 之 助教授 土 田 亮

## 論 文 内 容 の 要 旨

吸着現象は界面現象の中で最も基本的な現象の一つである。表面に単分子の層が形成されると飽和になるラングミュア吸着は、吸着現象の中で最も基本的に重要である。このラングミュア吸着はいわば古典的吸着であり、会合定数の値で吸着の強さを判定する。しかし、本論文ではコロイド粒子への高分子イオンの吸着に極めて興味深い協奏的(シンクロナス)な効果があることを明らかにしている。古典的な吸着を考えると、コロイド粒子は負に帯電しているから、高分子カチオンを添加するとすぐにも高分子が粒子表面に吸着されると予想される。実際にはそうではなく、高分子カチオンの濃度がある臨界の濃度に達するまではほとんど吸着が起こらない。そして、臨界の濃度以上に高分子カチオンが添加されると急に激しい吸着が進行する。しかも、過剰に吸着して粒子表面の荷電状態が負から正に反転してしまう。すなわち、高分子カチオンはコロイド粒子からの引力だけを受けて吸着するのでなく、高分子カチオン同士の協奏的(シンクロナス)な効果で雪崩(アバランシェ)的に吸着するのである。本論文ではこの過剰吸着を用いて、高分子カチオン、高分子アニオン、高分子カチオン、高分子アニオン…と層状に10層にもわたる交互多層錯体の形成を実現している。さらに本論文では、このシンクロナスなアバランシェ吸着に最も影響を与える静電的相互作用によって重要なファクター、添加塩、高分子イオンの酸性度・塩基性度、分散液の pH を系統的に変化させ、吸着現象の詳細を総合的に評価して、その成果をまとめている。

第1章は緒言であり、本論文で扱うコロイド系の概要、コロイド粒子表面の表面現象を支配する電気二重層の概略と重要性、本論文で行われた研究のコロイド化学における位置づけ、世界における関連研究の現状、各章立ての概説が行われている。

第2章では、上記のコロイド粒子に対する高分子イオンのシンクロナスなアバランシェ吸着を電気泳動光散乱法により詳細に検討している。コロイド粒子としては表面電荷密

度と親水性の異なる単分散コロイダルシリカまたはポリスチレンラテックスを用い、ここにさまざまな線状高分子イオンを添加した。コロイド粒子表面は負に帯電しているので、高分子カチオンを添加したときにはアバランシェ吸着が発現したが高分子アニオンを展開しても吸着現象は起こらなかった。

第3章では、このシンクロナスなアバランシェ吸着を高分子カチオンと高分子アニオンに対し交互に適用することで、コロイダルシリカ粒子表面に10層までの多層吸着現象を実現している。粒子表面の電位は交互に正・負を繰り返し、粒径の増加が確認された。本章で判明した交互多層吸着に重要な要件は、高分子カチオンを最初に添加すること、高分子カチオンと高分子アニオンのイオン濃度を当量で用いること、高分子イオンの濃度はコロイド粒子との電荷当量以上にする事等である。

第4章では、コロイド粒子をコロイダルシリカからポリスチレンラテックスに換えて、前章で行った交互多層錯体の形成を試みている。この系では6層までの交互多層錯体が形成された。コロイダルシリカに比べポリスチレンラテックスは表面電荷量が低く、高分子イオンとの静電的な相互作用の寄与も弱いため、6層までの発現にとどまった。

第5章では、シンクロナスなアバランシェ吸着の最も重要な支配因子である静電相互作用に影響を与えるファクターについて検討している。まず、系の塩強度を高めてみると、低濃度の塩の存在でも電荷符号の逆転が生じなくなり交互多層錯体の形成が妨げられた。高分子イオンとして強酸・強塩基・弱酸・弱塩基を用い、それぞれの高分子カチオンと高分子アニオンの組み合わせで交互多層錯体形成を行わせたところ、強酸・強塩基と弱酸・弱塩基の組み合わせで電荷の逆転が生じ交互多層錯体が形成された。これらより、塩基性の高分子カチオンと酸性の高分子アニオン間の相互作用に単分子電解質の静電遮蔽効果が重要であること、高分子カチオン・高分子アニオン・コロイド粒子表面間の静電的な相互作用のデリケートなバランスもまた重要であることが判明した。

第6章では、交互多層錯体の粒径を電気泳動光散乱法に換えて動的光散乱法で精密に測定した結果について述べている。副生成物として生じる高分子コンプレックスが交互多層錯体形成時に粒径測定を妨害することを明らかにし、動的光散乱測定で流刑分布を分離することにより交互多層錯体の正確な粒径を評価している。

第7章では、交互多層錯体形成に及ぼす媒体のpHの影響を調査している。強酸性、中性、強塩基性において交互多層錯体形成を試みたところ、強酸性に調整した分散液中では弱酸の高分子電解質の吸着は生じず、また強塩基性に調整した分散液中では弱塩基および強塩基の高分子電解質の吸着が生じなかった。このことから、交互多層錯体形成には分散液のpH値が大きく影響し、高分子イオンが解離できないpH領域では発現しないことが判明した。

以上より、交互多層錯体は高分子カチオンと高分子アニオンの電荷量が等しく、かつ高分子カチオンを最初にコロイド粒子に吸着させた場合に発現することが明らかとなった。また、交互多層錯体はコロイド粒子、高分子カチオン、高分子アニオンというそれぞ

れ一般的に負、正、負に帯電している3つの物質で構成されており、錯体形成と維持にはこの3つの構成成分間の協奏的な相互作用と静電的な相互作用のデリケートなバランスが重要であることが明らかとなった。

## 論文審査結果の要旨

吸着現象は界面現象の中で最も基本的な現象の一つであるが、本論文ではコロイド粒子への高分子イオンの吸着に極めて興味深い協奏的(シンクロナス)な効果があることを明らかとしている。古典的な吸着を考えると、コロイド粒子は負に帯電しているから、高分子カチオンを添加するとすぐにも高分子が粒子表面に吸着されると予想される。実際にはそうではなく、高分子カチオンの濃度がある臨界の濃度に達するまではほとんど吸着が起こらない。そして、臨界の濃度以上に高分子カチオンが添加されると急に激しい吸着が進行する。しかも、過剰に吸着して粒子表面の荷電状態が負から正に反転する。すなわち、高分子カチオンはコロイド粒子からの引力だけを受けて吸着するのではなく、高分子カチオン同士の協奏的(シンクロナス)な効果で雪崩(アバランシェ)的に吸着する。

本論文ではまず、上記のコロイド粒子に対する高分子イオンのシンクロナスなアバランシェ吸着を、電気泳動光散乱法により詳細に検討している。コロイド粒子としては表面電荷密度と親水性の異なる単分散コロイダルシリカまたはポリスチレンラテックスを用い、ここにさまざまな線状高分子イオンを添加した。コロイド粒子表面は負に帯電しているので、高分子カチオンを添加したときにはアバランシェ吸着が発現したが高分子アニオンを展開しても吸着現象は起こらなかった。次に、このシンクロナスなアバランシェ吸着を高分子カチオンと高分子アニオンに対し交互に適用することで、コロイダルシリカ粒子表面に10層までの多層吸着現象を実現している。粒子表面の電位は交互に正・負を繰り返す。粒径の増加が確認された。本章で判明した交互多層吸着に必要な要件は、高分子カチオンを最初に添加すること、高分子カチオンと高分子アニオンのイオン濃度を当量で用いること、高分子イオンの濃度はコロイド粒子との電荷当量以上にする、と判明した。更に、コロイド粒子をコロイダルシリカからポリスチレンラテックスに換えて、前章で行った交互多層錯体の形成を試みている。この系では6層までの交互多層錯体が形成された。コロイダルシリカに比べポリスチレンラテックスは表面電荷量が低く、高分子イオンとの静電的な相互作用の寄与も弱い、ため、6層までの発現にとどまったと結論された。

本論文では更に、シンクロナスなアバランシェ吸着の最も重要な支配因子である静電相互作用に影響を与えるファクターについて検討している。まず、系の塩強度を高めてみると、低濃度の塩の存在でも電荷符号の逆転が生じなくなり交互多層錯体の形成が

妨げられた。高分子イオンとして強酸・強塩基・弱酸・弱塩基を用い、それぞれの高分子カチオンと高分子アニオンの組み合わせで交互多層錯体形成を行わせたところ、強酸・強塩基と弱酸・弱塩基の組み合わせで電荷の逆転が生じ交互多層錯体が形成された。これらより、塩基性の高分子カチオンと酸性の高分子アニオン間の相互作用に単分子電解質の静電遮蔽効果が重要であること、高分子カチオン・高分子アニオン・コロイド粒子表面間の静電的な相互作用のデリケートなバランスもまた重要であることが判明した。また、交互多層錯体形成には調整された pH での高分子イオンの解離度が大きく影響し、高分子イオンが解離できない pH 領域では発現しないことが判明した。

以上より、本研究は界面現象の中でも基本的な吸着現象においてシンクロナスなアランシェ吸着という新規現象を詳細に調査し、独創的な基礎概念を提供しているので博士論文としてふさわしい内容であることを確認した。

## 最 終 試 験 結 果 の 要 旨

平成15年7月24日午後1時より約1時間に渡って最終試験を実施した。

論文内容が約40分で手際よく講演され、この後約20分程度の質問を受けた。質問としては、1) 高分子カチオンと高分子アニオンの吸着厚さの偶奇性について、2) 吸着が破綻する条件の詳細について、3) 高分子の吸着時の分子形態について、4) 高分子イオンの滴下を3時間置きに行った理由、5) 多層吸着現象を何かに利用できる可能性について、6) 今後の研究の発展について等であった。1) については回答にやや曖昧な点が有ったものの、他に関してはほぼ明快に答えることが出来た。

以上のことから、最終試験には合格と判定された。