

学位論文題名

Dielectric Relaxation and Magnetic Response of Hydrogels

(高分子ハイドロゲルの誘電緩和と磁気応答)

学位論文内容の要旨

学位論文は大きく3つの部分に分けられる。それらは高分子電解質ゲルの低周波誘電緩和、ゲルを用いたケミカルモーター、磁性ゲルの磁性と圧縮弾性率の研究である。それぞれの研究についてその要旨を以下に述べる。

1. 高分子電解質ゲルの低周波誘電緩和の研究

現在、高分子電解質ゲルの電気特性に関する研究はきわめて立ち遅れており、問題が山積している。特に電気伝導や誘電緩和測定からイオンの状態を論じた研究は皆無である。固体物理学ではこれらの測定法により、イオンの電子状態を議論することが大変よく行われている。電気物性測定はイオンの相互作用や運動性などを理解するうえで非常に有力な手段となり得るのである。

高分子電解質ゲルの架橋点近傍にはマクロイオンによる深い静電ポテンシャルの井戸があり、高分子溶液と比較するとクーロン場の様子が著しく異なっている。従って、両者での対イオンの状態は大きく違うものと予想される。しかしながら、電気伝導度の測定結果からは大きな差が認められなかった。電気伝導は比較的自由な対イオンの状態を反映したものと考えられる。つまり自由なイオンの状態はほとんど区別が無いことを示している。そこでマクロイオンに強く束縛されている束縛イオンの状態を調べた。

高分子電解質溶液の誘電緩和には主に二つの緩和が現れることが知られている。ひとつは高周波緩和であり、これは緩く束縛されたイオンによるものである。もうひとつは低周波緩和であり、強く束縛されたイオンによるものである。従って、高分子電解質ゲルの低周波緩和を測定することにより、束縛イオンの運動性についての知見が得られると考えられる。そこで高分子電解質ゲルの低周波誘電緩和の実験的研究を行った。

低周波域で複素誘電率の測定を行った。得られた値から電極分極の効果を差し引くことによりゲルの誘電率が得られた。ゲルが低周波域において誘電緩和を示すことを初めて明らかにした。緩和時間は高分子溶液系より数倍長く、架橋密度に大きく依存する。緩和時間が濃度に依存しない溶液系とは全く異なる振る舞いである。低周波緩和はネットワーク

近傍に束縛されたカウンターイオンの運動性を反映している。つまりゲルの束縛イオンは高分子溶液よりも長い距離を揺らぐことが出来る。また、架橋点近傍での拡散係数は溶液の強く束縛されたイオンより二桁ほど小さいことが考えられる。

2. ゲルを用いたケミカルモーターの研究

近年、エネルギー問題や環境問題が深刻になってきている。燃焼などの化学反応によりエネルギーを産み出すことは簡単である。しかし、このことにより廃棄物や環境汚染の問題がでてくる。今、自然にやさしいエネルギーの生産が必要である。そこで自発運動するゲルを用いて発電を試みた。

アルコールなどで膨潤した両親媒性ゲルを水面に落とすと自発的に運動する。しかし、溶媒を噴出する方向が定まっていないため運動は全く不規則である。この不規則運動を規則的な運動に制御できればエネルギー効率が上がり、アクチュエータとして応用面での期待が高まる。そこでこのゲルの運動制御に取り組んだ。ゲルをアルミフォイルで覆い、二つの噴出口を設けた。その結果二つの運動が可能となった。直進運動と回転運動である。直進運動するゲルの噴出口は一つである。一方、回転運動するゲル（ローター）は二つの噴出口を持ち、それぞれ反対方向に吹き出すようになっている。従って、二つの噴出による力は偶力になっている。ローターの回転速度は形状依存性を示し、小さいほど速く回転する。また、微小化することによりエネルギー効率が上昇した。直進運動では最高77 mm/s、回転運動では400rpmで動いた。ローターの回転数はゲルの結晶化と密接な関係があることが走査型電子顕微鏡、偏光顕微鏡観察の結果から明らかになった。ゲルがアモルファス結晶転移を起こすときに体積が急激に収縮し、最大速度を生み出す。この転移を制御することにより、最大回転数や回転数が最大となる時間を変化させることができた。

この応用として発電機を作製した。回転運動するゲルに永久磁石を搭載し、電磁誘導により発電する。無負荷の状態では瞬時電圧が最大15mVに達した。発電は約30分間続いた。発電で生み出されるエネルギーは、溶媒の拡散による自由エネルギーによるものであり、化学反応などを伴わずクリーンなエネルギーである。また発電により騒音なども伴わない。微小化によるエネルギー効率の増加は、高効率のはマイクロモーターとしても充分可能性があることを示している。

3. 磁性ゲルの磁性と力学物性の研究

磁性流体を分散させたポリビニルアルコールゲルを合成し、磁性と圧縮弾性率の測定を行った。磁化測定の結果から、磁性ゲルの磁化曲線にヒステリシスはなく、ランジュバン関数で記述でき、磁化は10kOe付近で飽和する。このことから磁性ゲルの磁性は超常磁性であると結論した。

静磁場中で圧縮弾性率を測定する装置を開発した。磁性ゲルのヤング率は磁場中で増加することがわかった。4kOeにおけるヤング率の平均増加は31Paで、これはゼロ磁場中で

のヤング率に比べ約19%の増加である。ヤング率の増加は最大で46%にも達した。ヤング率の増加率を理論的に解析した。その結果、ヤング率の増加率はランジュバン関数と反磁場係数で定性的に説明できることが明らかになった。つまり、磁場によるヤング率の変化は磁性ゲルの磁性に基づくものであることがわかった。

学位論文審査の要旨

主査	教授	長田	義仁
副査	教授	引地	邦男
副査	助教授	佐々木	直樹
副査	助教授	中田	允夫
副査	助教授	糞	剣萍

学位論文題名

Dielectric Relaxation and Magnetic Response of Hydrogels

(高分子ハイドロゲルの誘電緩和と磁気応答)

今日、高分子電解質ゲルの応用研究が日々進歩するなか、電気特性に関する基礎研究はきわめて立ち遅れている。特に電気伝導や誘電緩和測定からイオンの状態を論じた研究はほとんどない。高分子電解質ゲルの架橋点近傍にはマクロイオンによる深い静電ポテンシャルの井戸があり、溶液と比較するとクーロン場の様子が著しく異なっている。従って、両者での対イオンの状態は異なり、その結果、電気特性にもその差が反映されると考えられる。つまり対イオンの状態に関する研究は、ゲルの電気特性を知るうえでたいへん意義があると考えられる。

本論文はこのような現況にある高分子電解質ゲルの低周波誘電緩和を溶液と比較して研究したものである。著者は低周波域で高分子電解質ゲルの複素誘電率の測定を行い、ゲルが低周波域において誘電緩和を示すことを初めて明らかにした。また、緩和時間は高分子溶液系より数倍長く、架橋密度に大きく依存することを明らかにし、緩和時間が濃度に依存しない溶液系とは全く異なる振る舞いであることを示した。

また、磁性流体を分散させたゲルを合成し、磁性と圧縮弾性率の測定を行った。磁化測定の結果から、磁性ゲルの磁性は超常磁性であると結論した。さらに、著者は静磁場中で圧縮弾性率を測定する装置を開発し、磁性ゲルのヤング率は磁場中で増加することを明らかにした。4kOeにおけるヤング率の平均増加は31Paで、これはゼロ磁場中でのヤング率にくらべ約19%の増加である。ヤング率の増加は最大で46%にも達した。ヤング率の増加率を理論的に解析した結果、ヤング率の増加率はランジュバン関数と反磁場係数で定性的に説明できることを示した。

これを要するに、著者は高分子電解質ゲルが低周波誘電緩和を示すことを初めて明らかにし、緩和の解析により多くの新知見を得た。また、磁性流体を含むゲルが磁場中でヤング率を変えることを明らかにした。これらの研究のほかにも溶媒駆動型のモーターに関する研究を行った。

よって著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格ある者と認める。