

## 審査結果の要旨

論文題目「誘電分光法によるポリエチレングリコール水溶液の凍結と融解に関する研究」

学位申請者 宮良 政彦

本論文は、0°C以下の低温で氷と共晶を形成する poly(ethylene glycol) (PEG)水溶液について、水の融点以下でも液体状態で存在する不凍水の分子運動を誘電緩和として観測し、氷と共晶の凍結および融解と、これらに係わる水の分子運動との関係に関する研究を行ったものである。水溶液における多くの融解および凍結現象は、従来、主に熱分析によって多くの研究が行われてきた。水溶液の融解および凍結現象は、水と溶質分子の再配置によってもたらされるが、これらの分子ダイナミクスに関する研究は非常に少ない。PEG 水溶液は 0°C以下の低温で水が結晶化し氷を形成することに加え PEG と水の共晶が形成されるため、凍結と融解がそれぞれ起こる。本論文ではこれら 2 回の相転移を通して PEG との相互作用によって影響を受けた水の分子運動の特徴を明らかにした。

学位論文の構成は、以下の通りである。

第 1 章は本研究に係わる水や高分子などの物質及び誘電緩和について述べられている。

第 2 章は誘電分光法によって観測される誘電緩和現象や複素誘電率測定法について述べられている。

第 3 章は本研究の実験における試料および誘電率測定条件等について述べられている。

第 4 章では、0~50 wt. % PEG 水溶液の 25 °C から -60 °C の凍結過程における不凍水の誘電緩和に関する研究について述べられている。10~40 wt. % PEG 水溶液では、-5 °C から -20 °C で氷の結晶化が起こり、-20 °C から -25 °C で水と PEG との共晶形成が起こった。50 wt. % PEG 水溶液は、氷を形成する過剰な水がなく共晶だけが形成された。全ての PEG 水溶液で氷と共晶が形成された -25 °C 以下でも、不凍水が存在することが確認された。

第 5 章では、0~50 wt. % PEG 水溶液の -60 °C から 25 °C の融解過程における不凍水の誘電緩和に関する研究について述べられている。全ての PEG 水溶液で、主に水の分子運動による緩和が観測された。全ての濃度で共晶の融解による不凍水緩和強度の急激な変化が、-20 °C から -10 °C の温度範囲で観測された。氷の融解は 10~40 wt. % PEG 水溶液で、-35 °C から -2 °C の温度で観測され、50 wt. % PEG 水溶液では、共晶の融解のみが観測された。氷と共晶の 2 度の融解を緩和強度の温度微分によって明確に区別し、PEG 水溶液の水を 3 種類に分類し、これらの量的関係を明らかにした。共晶が融解した水の緩和時間より、共晶に含まれていた水の構造が PEG 濃度に依存しないことを示した。また、従来観測された高分子水溶液中の不凍水と PEG 水溶液中の不凍水の緩和時間を比較したところ PEG 水溶液中の不凍水の緩和時間が小さいことが明らかにされた。これは PEG 鎖と水分子の局所構造の特殊性および PEG 鎖の速い分子運動が原因となっている可能性が示唆された。凍結過程

と融解過程における水の緩和の比較により、凍結過程では液体が過冷却になり凝固点が融点よりも低くなるが、不凍水の量や分子運動は同一であることが明らかにされた。

第6章は本研究の総括が述べられている。

本論文の研究は低温で水と高分子が共晶を形成する高分子水溶液において、低温で共晶および氷になる水の分子運動を初めて観測し、高分子と水の分子運動に関する新たな知見と解釈を提供した。本研究は水を含んだ物質の科学的知見としての重要性に限らず、将来は医学や工学的応用技術の発展にとって重要であると考えられる。

以上の結果、本論文は学位論文として十分な内容を有するものと審査委員全員の一致で判定された。したがって、申請者 宮良 政彦氏は東海大学博士（理学）の学位を授与されるに値すると判断した。

#### 論文審査委員

主査	博士（工学）	喜多 理王	理学部教授	（総合理工学研究科総合理工学専攻）
委員	理学博士	八木原 晋	理学部教授	（総合理工学研究科総合理工学専攻）
委員	博士（工学）	山口 滋	理学部教授	（総合理工学研究科総合理工学専攻）
委員	博士（理学）	新屋敷 直木	理学部教授	（総合理工学研究科総合理工学専攻）
委員	博士（理学）	岩岡 道夫	理学部教授	（総合理工学研究科総合理工学専攻）