The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ポリソープの溶解状態
Author(s)	井上, 英男
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28639
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【35】

氏名・（本籍）	井上英男（いのうえひでお）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 534 号
学位授与の日付	昭和39年3月26日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**ポリソープの溶解状態**
論文審査委員	（主査）教授 伊勢村寿三　（副査）教授 広田 鋼蔵　教授 関 集三　教授 藤田 博

論文内容の要旨

要旨

一，ポリソープの溶解状態に関する統計論的考察

ポリマー鎖に側鎖として界面活性剤様分子が附加して行く時，ポリマーの水溶液中の性質がポリソープへと変化する現象を統計的に考察した。附加する長鎖アルキル基は直前のアルキル基としか凝集しないと仮定して，2つのパラメーターを導入した。即ちアルキル基が既に凝集しているアルキル基に合一する統計的重率をSとし，遊離のアルキル基に凝集する重率を σs とした。ポリソープの溶解状態の分配函数をこれらのパラメーターを用いてマトリックス演算で表わし，種々の性質を推論した。典型的なポリソープとしては i) Sが1より大きく適当な範囲にあり，ii) σ が1より小さく，iii) アルキル基の数が或程度大きい事が要求される。ポリソープの分子内ミセルに関して分配函数から得られた重要な結果を示す。

1) モノソープからポリソープへの遷移，ポリソープの重合度が1から無限大に増加するにつれて，分子内ミセルを形成している界面活性剤様残基の平均数は1から或る一定の数に増加する。この事は分子内ミセルはポリソープの非常に稀薄な溶液中でも形成されることを示している。

2) 高分子電解質からポリソープへの遷移Sが1を越えて大きくなると分子内ミセルが認められ，分子は収縮する。この現象は側鎖の炭化水素の長さを長くするか，側鎖間の間隔を短かくすれば生じる。

3) ポリソープの両端近くにあるアルキル基は中程にあるそれと比較して凝集の率が少ない。

一，ポリ－2－ビニルピリジン系ポリソープ

第1報　臭化カリウム水溶液中のポリソープ分子の拡がり

ポリ－2－ビニルピリジン（PVP）のピリジン基を4級化する臭化アルキルの割合を増加した場合，或はアルキル鎖長を長くした場合，臭化カリウム水溶液中で PVP 誘導体が高分子電解質からポリソープへと遷移する状態を光散乱，粘度及びスダン[redacted]の可溶化の測定から研究した。用いた試料は臭化ブチルで0

12.1, 27.9, 51.2% ; 臭化ヘキシルで 6.4, 8.8, 14.2, 23.6% ; 臭化オクチルで 6.2, 13.7, 28.2% ; 臭化ラウリルで 4.5, 15.0, 24.4, 30.5% PVP 夫々のピリジン基を4級化したものである。

光散乱測定より得られた構成単位当りの端間距離はアルキル基含量が増えるにつれて，又アルキル基鎖長が長くなるにつれて徐々に小さくなり，オクチル基が10.7%から28.2%に，ラウリル基が4.5%から 15.0% に増加する領域で急激に小さくなる。それ迄は比較的分散していたアルキル基が分子内で会合を起して分子全体として収縮したと考えられる。この高分子電解質からポリソープへの遷移は粘度及びスダン▌の可溶化測定からも支持される。又われわれがこの問題について統計的に考察して得られた結果とも定性的によく一致する。

第2報　炭化水素及び長鎖アルコールの可溶化

PVP のピリジン基を臭化ラウリルで24.4%及び30.5% 4級化して得られたポリソープが，n- デカン，n-デカノール或はメシチレンを化カリウム水溶液中で可溶化した場合，ポリソープ分子の大きさがどのように変化するかを臭光散乱測定によって調べた。デカン若しくはメシチレンを可溶化したポリソープの粒子量は被可溶化物の量に対応して単純に増加し，端間距離は最初減少するが，可溶化限界に近づくにつれn-デカンでは殆ど変化せず，メシチレンではむしろ大きくなる傾向がある。一方デカノールを可溶化した場合，ポリソープの粒子量は初め上記の場合と同じように被可溶化物の量に応じて単純に増加するが，10臭を越えた頃から急激に増加してポリソープ分子が会合することを示す。端間距離は初め減少し，分子が会合性を示すころから逆に急激に大きくなる。然しポリソープの構成単位当りの端間距離は単調に減少している。

又 PVP のピリジン基を臭化オクチルで13.7及び28.2%，臭化ラウリルで4.5, 15.0, 24.4 及び 30.5% 4級化して得られた高分子電解質とポリソープによる上記の被可溶化物の飽和可溶化量を求めた。高分子電解質は殆ど可溶化しない。ポリソープの可溶化能はアルキル基の長さが長くなる程，又アルキル基含量が増えるほど大きくなる。臭化ラウリル附加のポリソープの溶解能とラウリルピリジニウムクロライドのそれとを比較すれば，同じラウリル基でもポリマー鎖につながっている方が，はるかに可溶化能が大きい。

論文の審査結果の要旨

井上君の論文は高分子鎖に界面活性剤様の側鎖を附加しているいわゆるポリソープの溶解に際しての分子の凝集，拡張を理論的および実験的に研究したものであって二部より成っている。

第1部においては，側鎖は隣接する側鎖を介してのみ凝集がおこるとし，その溶解状態を Zimm, および Bragg がポリペプチド鎖などで行なった統計的方法にならって計算し，すでに凝集しているアルキル側鎖への他のアルキル鎖の合一する重率と，一つのアルキル基の遊離アルキル側鎖への凝集の重率とを用いてポリソープの溶解状態の分配関数を求めポリソープの凝集率とこれらパラメーターの間の関係を求めた。その結果ポリソープでは，非常にうすい溶液においても，分子内ミセルの生成が可能なこと，分子内ミセルは側鎖の炭化水素を長くするか，側鎖間の間隔を短くすることによって容易にできること，ポリソ

ープの両端に近いアルキル鎖は中程にあるものにくらべて凝縮率が少ないことなどが結論せられた。

第二部においてはポリ—2—ビニルピリジンの，ピリジンを四級化してポリソープを合成し，臭化カリウム水溶液中で普通の高分子電解質のごとくに溶解する状態からポリソープ状態への遷移を粘度および光散乱の測定により分子の拡りを測定することによってしらべ，さらにスダン▌なる油溶性色素の可溶化によって検討した。オクチル基を導入したものでは附加率が13.7%から28.2%に変化すると，またラウリル基を導入したものでは4.5%から15%に変化する際に急にポリソープ的挙動に変じ，端間距離も急激に減少する。ブチルまたはヘキシル基を導入したものでは実験の行なわれたそれぞれ51%および24%以下の導入では側鎖による分子の凝集はみとめられず，さきの理論的考察の結果とよく合致した。

次にポリビニルピリジンをラウリルブロミドで四級化したものを用い n-デカン n-デカノール，メシチレンなどの可溶化を行なって分子のひろがりと端間距離をしらべ，また飽和可溶化量を単なる高分子電解質的に溶解しているとき，ポリソープ的に溶解しているときについて比較し，前者においては可溶化量がほとんど零であるのにポリソープへの遷移で可溶化がいちじるしくあらわれることを示した，可溶化はアルキル基が長いほど，またアルキル基含量の多いほど大であり，ラウリルピリジニウムブロミドと比較して，ラウリル基のついたポリソープの方が可溶化量が大きいことを明らかにしている。

以上，井上君は従来比較的研究の少ないポリソープについて，その溶解状態可溶化などについてきわめて興味のある新しい知見を得て，界面化学に寄与するところが少くない。参考論文 10篇と合せ考え理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。