



Title	半屈曲性高分子の稀薄溶液における研究
Author(s)	本岡, 正則
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32163
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

氏 名・(本籍)	本	岡	正	則
学 位 の 種 類	理	学	博	士
学 位 記 番 号	第	4	5	4
学位授与の日付	昭和 54 年 3 月 24 日			
学位授与の要件	理学研究科 高分子学専攻			
	学位規則第 5 条第 1 項該当			
学 位 論 文 題 目	半屈曲性高分子の稀薄溶液における研究			
論文審査委員	(主査) 教 授	藤田	博	
	教 授	小高	忠男	教 授 萩原 信衛 助教授 寺本 明夫

論 文 内 容 の 要 旨

ランダムコイルと剛直棒との中間のコンフォメーションを有する線状高分子は、半屈曲性 (semi-flexible) あるいは剛い (stiff) 高分子と呼ばれている。この種の典型的な高分子の稀薄溶液物性に関する研究としては、DNA、セルロース誘導体、及びポリイソシアネート等の限られた高分子についてのみである。

本研究では、半屈曲性高分子鎖に対する理解をより深めるため、図 1 に示した poly (phthaloyl-trans-2,5-dimethylpiperazine) (PPDP), poly (terephthaloyl-trans-2,5-dimethylpiperazine) (PTDP), 及び poly [trans-bis (trin-butylphosphine)platinum 1,4-butadienediyl] (PPBD) の粘度測定、光散乱実験、沈降平衡及び沈降速度実験を行ない、稀薄溶液中でのそれぞれのコンフォメーションを検討した。得られたデータは、半屈曲性高分子の代表的モデルである Kratky-Porod の wormlike 鎖の理論 (Yamakawa-Fujii の極限粘度及び沈降係数の理論, Benoit-Doty の慣性自乗平均の理論) を使って解析した。Yamakawa-Fujii の理論によると流体中の高分子鎖は、分子鎖の剛さの目安となる持続長 q , 単位長さ当たりの分子量 M_L によって特徴付けられる直径 d をもつ wormlike cylinder で置き換えることができる。これら 3 つのパラメータ q , M_L , 及び d を PPDP, PTDP, 及び PPBD について求めた。得られた q 値は、典型的な半屈曲性高分子と較べると PPDP, PTDP, 及び PPBD の分子鎖がかなりの屈曲性をもつことを示した。しかしながら、PPDP, PTDP, 及び PPBD の剛い鎖に特徴的な溶液物性は、wormlike 鎖の理論によってよく説明できた。

解析に用いた Yamakawa-Fujii の理論は、wormlike cylinder の端の効果を考慮していないため、高分子鎖が短くなった場合、適用できないと考えられる。そこで、wormlike cylinder の両端に半

球をつけた wormlike sausage モデルに対する沈降係数を計算し、端の効果を考慮していない Yama-kawa-Fujii 理論と比較した。その結果、この効果は沈降係数の場合期待に又して小さく Yamakawa-Fujii 理論が広範に適用できることがわかった。

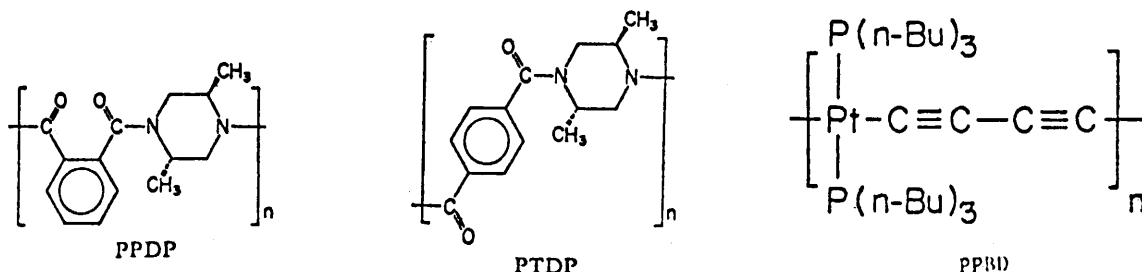


Fig. 1

論文の審査結果の要旨

最近高分子鎖のかたさ (stiffness) が話題に上るようになったが、この術語の明確な定義もまだないのが現状である。本研究は稀薄溶液物性の分子量依存性から鎖の stiffness に関する情報を得ようとしたものである。

すなわち、分子構造及び既往の研究からかたい分子として振舞うであろうと予想される二つの高分子 poly (phthaloyl-trans-2,5-dimethyl-piperazine) (PPDP) および poly (terephthaloyl-trans-2,5-dimethyl-piperazine) (PTDP) (これらは構造異性体である) を合成、分別して、重合度の異なる一連の試料を得、それらのいくつかの溶媒中における光散乱、沈降平衡、沈降速度、粘度の測定を行った。その結果は予想の通り半屈曲性高分子の挙動を示したので、かかる高分子の最も簡単なモデルである Kratky と Porod の wormlike 鎖の理論によってデータを解析したところ、実験はこの理論によって非常に良く解釈できる事がわかった。こうして両高分子の stiffness に定量的な目安を与えることができた。

最近萩原らは白金を主鎖にふくむ高分子 poly [trans-bis (tri-n-butylphosphine)-platinum 1,4-butadienediyl] の合成に成功し、これが殆ど、剛直な棒状分子として振舞うことを報告した。本研究ではこの高分子のさらに詳細な溶液物性の測定を行い、その結果がやはり wormlike 鎖の理論によって解釈でき、しかも分子が予想よりはるかにやわらかい事を示した。

本岡君の研究は、まだ緒についたばかりの半屈曲性高分子のかたさに関する研究に有意義な寄与をしたといえ、本論文は理学博士の学位論文として十分価値のあるものと判定する。