

Title	半屈曲性高分子ポリヘキシルイソシアネートの希薄溶液
Author(s)	村上, 博親
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33586
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"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	むら 村	かみ 上	ひろ 博	ちか 親
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	5949	号	
学位授与の日付	昭和58年3月17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	半屈曲性高分子ポリヘキシルイソシアネートの希薄溶液			
論文審査委員	(主査)			
	教授	藤田	博	
	(副査)			
	教授	小高	忠男	助教授 寺本 明夫 講師 大沼 宏

論文内容の要旨

Poly (hexyl isocyanate) (PHIC) の分子量分布の狭い19の試料(重量平均分子量は 7×10^4 から 7×10^6 にわたる)につき25℃のhexaneを溶媒として光散乱, 粘度, 沈降平衡, 沈降速度実験をおこない, 次の2点を検討した。

- (1) PHIC鎖の慣性半径が半屈曲性高分子の代表的モデルである wormlike鎖の理論によって正確に記述できるかどうか。
- (2) Wormlike円筒をモデルとした山川-藤井の極限粘度 $[\eta]$ と沈降係数 S_0 に関する流体力学的理論が妥当か否か。

1. PHIC鎖の慣性半径

光散乱測定より得た PHIC の特性比 (=平均自乗慣性半径/分子量) の分子量依存性は半屈曲性高分子に典型的なものであった。このことから慣性半径のデータを wormlike鎖モデルにより解析した。解析には Benoit-Doty の式に基づく新しい方法を用い, wormlike鎖モデルの2つのパラメータである持続長 q および単位長当りの分子量 M_L を求めた。得られた値は $q = 42 \pm 1$ nm, $M_L = 715 \pm 15$ nm⁻¹ であった。この M_L の値から PHIC のくり返し単位当りの長さを求めると 0.18 nm を得る。この長さは Troxell と Scheraga がコンホメーション解析に基づいて Poly (methyl isocyanate) について提案した 8/3 ヘリックスのピッチに一致している。このことからヘキサン中における PHIC 鎖の局所的な構造は Troxell-Scheraga のヘリックスに似ているという結論が得られた。

実測された慣性半径は $q = 42$ nm, $M_L = 715$ nm⁻¹ として Benoit-Doty の式より計算した wormlike鎖の慣性半径と一致した。このことよりヘキサン中における PHIC 鎖の慣性半径は wormlike鎖モデル

ルで記述できるという結論を得た。

2. 山川—藤井理論の検討

Wormlike円筒の $[\eta]$ と S_0 についての山川—藤井理論は q と M_L の他に円筒の直径 d をパラメータとして含んでいる。慣性半径のデータから得た q と M_L の値を用い、 $[\eta]$ および S_0 の分子量依存性のデータに理論値が最もよく合う d の値をさがした。こうして $[\eta]$ のデータから $d=1.6\text{nm}$ を、 S_0 のデータから $d=2.5\text{nm}$ を得た。このように $[\eta]$ と S_0 のデータを同じ d の値であらわすことができないということから、山川—藤井の流体力学的理論の物理的な又は数学的な近似に問題が含まれているという結論を得た。

論文の審査結果の要旨

高分子の屈曲性は高分子の重要な分子パラメータである。現在このパラメータの評価に広く用いられているのは、高分子をクラトキー・ポロードの虫状鎖モデルで近似し、モデル鎖の持続長を稀薄溶液の物性から決定する方法である。この方法のための理論が数多く提出されているが、最も注目をあびており、最も精密と考えられるのは山川と藤井の極限粘度 $[\eta]$ 、沈降係数 S_0 に関する理論である。村上君の研究はこの理論の妥当性を精密な実験によって検討したものである。

代表的な半屈曲性高分子であるポリヘキシルイソシアネート (PHIC) をえらび、その n -ヘキサン溶液について研究を行った。極めて丹念な分別をくり返し、約 100 コのフラクションから 19 のフラクションをえらんで試料とした。これらの試料の分子量分布は非常に狭く、理論の検討に耐える。まず、光散乱測定によって、試料がいずれも虫状鎖として取り扱えることを確認し、持続長 q と移動因子 M_L を決定した。ついで、 $[\eta]$ と S_0 の測定を行い、山川と藤井の理論と比較して、分子の流体力学的直径 d を求めた。ところが、 $[\eta]$ から求めた d と S_0 から求めた d の間に有意な差が見つかった。この結果は、山川と藤井の理論が何かの欠点を含んでいることの明確な証拠である。村上君はこの欠点が何であるかを明かにすることはできなかったが、同君の行った一連の実験は、これまで行われた高分子溶液の研究において最も精密なものであり、その結果には殆ど疑点はない。

以上の研究に関連して、村上君は新しい持続長の決定法を考案し、また、棒状ポリマーに近い形の高分子について摂動理論を展開した。

村上君の論文は高分子の物性論に有意義な寄与をしたものであり、理学博士の学位論文として十分な価値あるものと認める。