



Title	Isotropic Solution Properties and Intermolecular Interactions of Stiff-Chain Polymers
Author(s)	神保, 雄次
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39967">https://hdl.handle.net/11094/39967</a>
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。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	神保 雄次
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第12961号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子学専攻
学位論文名	Isotropic Solution Properties and Intermolecular Interactions of Stiff-Chain Polymers (剛直性高分子の等方溶液物性と分子間相互作用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 寺本 明夫
	(副査) 教授 則末 尚志 助教授 佐藤 尚弘 助教授 四方 俊幸

### 論文内容の要旨

高分子の種々の溶液物性は高分子の分子形態と分子間相互作用で決定される。液晶形成能を持つ剛直性高分子は等方溶液中では分子形態が濃度によって変化しないと考えられ、分子間相互作用を研究するには適した高分子である。本博士論文では剛直性高分子の等方状態の溶液に対して沈降平衡、等方性、異方性光散乱、及び電気複屈折実験を行い、得られた結果を冠球円筒みみず鎖モデルを用いた熱力学的摂動理論によって解析し、高分子間に働く相互作用について詳細に吟味した。

#### 1) 理論の修正

従来、剛直性高分子の溶液物性の議論にしばしば用いられたハードコア斥力のみを持つ冠球円筒みみず鎖モデルに対する尺度可変粒子理論に引力相互作用の効果を取り入れて理論の修正を行った(熱力学的摂動理論)。この理論では高分子間の相互作用をハードコア直径 $d$ 、等方的引力相互作用パラメーター $\delta_1$ 、異方的引力相互作用パラメーター $\delta_A$ 、末端相互作用パラメーターによって表す。

#### 2) 沈降平衡と等方的光散乱実験

溶液中の濃度相関を反映する浸透圧縮率及び(等方的)構造因子を半屈曲性高分子ポリ(*n*-ヘキシルイソシアノート)(PHIC)のヘキサン及びジクロロメタン(DCM)溶液に対して沈降平衡と等方的光散乱実験より決定した。得られた全ての実験結果は上の熱力学的摂動理論によってうまく記述できることが分かった。実験と理論の比較より求められたハードコア斥力 $d$ は溶媒には依らず、高分子の部分比容から計算される値にほぼ近い値であった。等方的引力相互作用パラメーター $\delta_1$ の値はヘキサン中よりもDCM中でその絶対値が大きく、ヘキサンの方がPHICに対して良溶媒であることが分かった。これらの実験結果と併せて3重らせん多糖類シゾフィラン及びポリ(α-ベンジルL-グルタメート)に対する文献値も本研究で提案した摂動理論で解析した。解析では測定試料の分子量分布も考慮し、決定される分子間相互作用パラメーターの精密化を行った。シゾフィランは末端相互作用パラメーターが他の系と比べて大きく、シゾフィラン末端部分の3重らせんがほどけ、中央部とはかなり異なる構造を持っている可能性が示唆された。

#### 3) 異方性光散乱と電気複屈折

PHICのトルエン及びDCM溶液について異方性光散乱実験を行い異方性Rayleigh比を求めた。また、PHICのトルエン溶液とシゾフィラン水溶液について電気複屈折実験を行いKerr定数を決定した。両測定量とも高分子濃度の増

加に伴い強くなり、高分子の配向相関が液晶相転移濃度に近づくに従って増大することを示した。この配向相関の濃度依存性を本研究の摂動理論と比較すると、等方溶液中の異方的引力相互作用は弱いことが示唆された。

### 論文審査の結果の要旨

神保雄次君は半屈曲性高分子の等方溶液における静的構造と分子間相互作用を光散乱法、超遠心法及び動的電気複屈折法により研究した。主としてポリ(ヘキシルイソシアネート)溶液について、浸透圧縮率を広い分子量、濃度で測定し、これが尺度可変冠球みみず鎖円筒理論(scaled particle theory of capped wormlike cylinders)で良く説明できることを示した。さらに異方性光散乱法及び電気複屈折法で、この半屈曲性高分子では等方溶液でも局所的な分子配向に異方性があり、これに基づく異方性光散乱はある臨界濃度(液晶相内)で発散することを見い出した。またこれらのデータを解析して、分子間相互作用の末端効果・異方性成分などの寄与を分離評価する方法を提案した。この方法により、それぞれの高分子-溶媒系での効果や寄与が異なることを見い出し、分子構造との関連で説明した。この研究は半屈曲性高分子溶液の静的構造・物性の研究に大きな進歩をもたらしたもので、博士(理学)の学位論文として十二分の価値あるものと認める。