

Title	Dynamics of Semiflexible Polymers in Isotropic Solution
Author(s)	大島, 淳行
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39975
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	おおしまあつゆき 大島 淳 行
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 12960 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	Dynamics of Semiflexible Polymers in Isotropic Solution (半屈曲性高分子の等方溶液中におけるダイナミックスに関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 寺本 明夫 (副査) 教授 則末 尚志 教授 足立桂一郎 助教授 佐藤 尚弘

論文内容の要旨

【序】

高分子濃厚溶液の動的物性で最も大きな特徴は、高粘性と低拡散性である。これらの特徴は、濃厚溶液中で高分子鎖が分子間の絡み合いと流体力学的相互作用によって、お互いにその回転および並進運動を阻害しあっていることに起因している。絡み合いと流体力学的相互作用の効果は、高分子鎖の形状によって大きく異なる。これまでに、線状高分子のうち棒状形態に近い剛直性高分子と屈曲性高分子という両極に位置する高分子の濃厚溶液ダイナミックスについては多くの系統的な研究がなされてきたが、それらの高分子の中間の剛直性（あるいは屈曲性）を持つ半屈曲性高分子の溶液ダイナミックスについてはまだあまり研究例がなかった。

本博士論文ではこのギャップを埋めるために、半屈曲性高分子であるポリ（ヘキシルイソシアナート）（PHIC）の濃厚溶液に対して、粘度、動的光散乱、及び誘電分散測定を行った。さらに等屈折率であるPHICとトルエンの溶液にポリ（ベンジルオキシカルボニルプロピルイソシアナート）（PBPIC）を加えた3成分溶液について光ラベル化動的散乱実験を行った。得られた実験結果は、最近剛直性高分子溶液に対して提案されたダイナミックス理論であるファジー円筒模型理論と比較した。この理論では、上述した絡み合いと分子間流体力学的相互作用の効果の両方が考慮されている。

【結果及び考察】

1. ゼロズリ粘度

粘度測定により得られたPHIC溶液に対するゼロズリ粘度 η_0 の高分子濃度依存性は、低分子量のPHIC試料については剛直な高分子の η_0 の濃度依存性と似ているが、高分子量PHIC試料の場合には屈曲性高分子のそれと類似している。Kuhnの統計セグメント数が20以下の分子量があまり高くないPHIC試料に対する η_0 の実験結果は、ファジー円筒模型理論によってうまく説明することができた。これに対してKuhnセグメント数が20を越える高分子量PHIC試料の溶液粘度は同理論ではうまく記述できなかった。このことによりファジー円筒模型理論の適用限界が明確になり、ランダムコイルに近い形態をとっている高分子量PHIC鎖のダイナミックスをファジー円筒模型では表せないことが示された。

2. 拡散係数

動的散乱測定により得られた高分子の自己相関関数は分子量30万以下のPHIC試料において単一指数型であり、

これより求められる相互拡散係数 D_m は高分子濃度 c の増加関数であった。一方分子量が80万のPHIC試料においては相関関数は単一指数型とはならず、また D_m は c に対して減少関数であった。得られた D_m の実験結果は、ゼロずり粘度の実験結果と比較する際に用いられたパラメータを使ったファジー円筒模型理論によりほぼ定量的に説明された。また、PBPIC-PHIC-トルエンの三成分系に対する光ラベル化動的散乱法から得られたPHIC溶液中のPBPICの自己拡散係数についても、ファジー円筒模型理論によりほぼ説明された。

2. 誘電緩和

誘電分散測定より求められたPHIC溶液の誘電損失率曲線はいずれの試料についても単一のピークを持ち、このピーク周波数より求められる誘電緩和時間 τ_D は高分子濃度の増加に伴い著しい増加が見られた。この τ_D の濃度依存性は、ゼロずり粘度と拡散係数の実験結果をうまく説明できたファジー円筒模型理論の予想とは完全には一致しなかった。これは τ_D が、ファジー円筒模型理論では考慮されていないPHIC鎖の内部運動の影響を強く受けているためであると思われる。

論文審査の結果の要旨

大島淳行君は半屈曲性高分子溶液のダイナミックスを溶液粘度及び拡散係数により研究した。すなわち、まずポリ(ヘキシルイソシアネート)溶液の粘度を広い分子量範囲で測定し、分子間流体力学的相互作用が無視できないことを見出し、そのデータを解析しこの効果を定量的に評価する方法を導いた。また動的散乱法で自己拡散係数を求める方法を確立し、ポリ(ヘキシルイソシアネート)溶液で得たポリマーの自己拡散係数がFuzzy cylinder model理論で統一的に良く説明されることを示した。さらに、誘電分散測定から、緩和時間及び分散曲線を得たが、これらは上記Fuzzy cylinder model理論では旨く説明できない事を見出した。結論として、この理論は、ゆっくりとした全体運動の関係する粘度や拡散係数には適しているが、早い分子内運動の含まれる誘電緩和挙動やより高分子量試料の粘度は説明できず、理論の適用には限界があることを明らかにした。この研究は高分子溶液のダイナミックス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。