

Title	Characterization of Polymer Aggregates in Solution
Author(s)	松田, 靖弘
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46505
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	まつ だ やす ひろ 松 田 靖 弘
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 20047 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Characterization of Polymer Aggregates in Solution (溶液中における高分子会合体の特性化)
論文審査委員	(主査) 教授 佐藤 尚弘 (副査) 教授 則末 尚志 教授 青島 貞人 教授 北山 辰樹

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、溶液中で生じる高分子鎖の会合体の構造等の特性化、および会合体が溶液の相挙動に及ぼす影響について記述した。本論文で扱った系は、(a) poly[2-(2-ethoxy) ethoxyethyl vinyl ether] (以下、poly(EOEOVE)) 水溶液 (b) リビングポリブタジエンのシクロヘキサン溶液 (c) 多糖類ザンサンの再性水溶液である。

本論文は 7 章から成り、第 1 章を序論に当て、高分子会合体の研究背景、高分子会合体の研究上の困難点等について記述した。

第 2 章では本論文で主に用いた実験手法である、静的・動的光散乱測定、沈降平衡測定、サイズ排除クロマトグラフィ・オンライン多角度光散乱測定 (SEC-MALS) について、従来の分子分散した高分子溶液の場合と、本論文で扱った会合性高分子の場合での解析手法の相違、実験方法について述べた。

第 3 章では、poly(EOEOVE) の水溶液およびメタノール溶液に対して、静的・動的光散乱測定等を行った。後者では poly(EOEOVE) が分子分散していた。しかし、前者では低角異常散乱、緩和強度スペクトルの 2 様分布等、会合体を含む溶液に特徴的な結果が現れた。解析結果から、水溶液中でほとんどの poly(EOEOVE) は分子分散しているものの、一部が巨大な会合体を形成していることがわかった。この会合体のモル質量、サイズを見積もって、ランダム分岐モデルを用いて解析した。

第 4 章では、poly(EOEOVE) 水溶液の相分離温度、相分離時の吸熱ピークを実測した。また水溶液中での poly(EOEOVE) の分子間相互作用についても、沈降平衡測定を用いて実測した。分子間相互作用を拡張 Barker-Henderson 理論を用いて解析した。この理論を用いることで溶液の自由エネルギーを計算することができるので、計算された自由エネルギーから相分離温度、相分離時の吸熱ピークを判定的に説明することができた。

第 5 章では、リビングポリブタジエン (以下、LPB) のシクロヘキサン溶液に対して、静的・動的光散乱測定等を行った。LPB はシクロヘキサンのような非極性溶媒中ではリビング末端同士が集合し、数量体程度の小会合体と、数百 nm サイズの大会合体が共存することが知られている。本研究でも poly(EOEOVE) 水溶液の場合と類似した傾向が見られ、2 種の会合体が共存することが分かった。小会合体に関しては、星型高分子に関するこれまでの研究を応用して、4 量体が主な会合種であることが分かった。大会合体に関しては、内部の高分子鎖密度が周辺部よりも大きいことが分かった。

第6章では、熱変性・再性させたザンサン水溶液に対して、SEC-MALSおよび円二色性(CD)スペクトル測定を行った。前者からは再性ザンサンがコンパクトな会合体を形成していることが分かり、後者からは再性ザンサンの局所的秩序構造(2重らせん構造)は非変性状態と大差がないことが分かった。これらの結果から再性ザンサンは分岐を持った2重らせん構造であることが分かった。

第7章では上記の各章のまとめを記述した。

論文審査の結果の要旨

高分子が溶液中で会合する現象は古くから知られているが、形成された会合体の構造解析法は、分子分散した高分子と比べてまだ確立されておらず、その確立が今後取り組むべき重要な課題となっている。解析上の困難な点としては、(1)形成された会合体の会合数には一般的に分布が存在し、その分布が構造解析をあいまい化する、(2)たとえ会合数が1種類でも、会合体構造には分岐度や分岐鎖長に関する非常に多様な分散が存在し、一義的な構造特性化が困難である、(3)会合状態が高分子濃度に依存する場合には、無限希釈の操作が行えず、会合体間の相互作用により、孤立状態の会合体の構造情報が抽出しにくい、などが挙げられる。

本学位申請者は、従来高分子溶液研究に用いられてきた静的と動的光散乱法を組み合わせ、会合数の異なる会合体を含む溶液からそれぞれの成分の散乱光強度を抽出し、各成分の構造解析を行うという新しい手法を確立した。また同手法を、高分子リビングアニオンおよび感熱応答性高分子が溶液中で形成する会合体の構造解析に適用し、詳細な会合体構造を得ることに成功した。

また、食品や工業製品の増粘剤・ゲル化剤として利用されている2重らせん多糖であるザンサンを、水溶液中で熱変性後に冷却・塩添加したときに生じる非常に会合数分布の広い会合体についても研究を行った。この会合体の構造解析には、サイズ排除クロマトグラフィーにより会合体のサイズに関して分別を行いながら多角度光散乱検出器を用いて、各分画ごとにモル質量と回転半径を見積もり、非常に多分散な会合体試料の構造解析にも成功した。

さらに、実験的に得られた構造情報をもとに、でき得る限り詳細な会合体の構造を知るために、新しい解析理論を実験した系ごとに開発し、実際の実験結果に適用した。この解析理論の適用により、会合体構造に関する新規パラメータが決定できるようになり、会合体構造解析に新しい進歩をもたらした。

最近、生体高分子と同様に、会合体を形成することにより新しい機能を発現するように設計された合成高分子も開発されてきており、高分子会合体の構造解析は、今後益々その重要さをますます考えられる。本論文の以上の研究成果は、この高分子会合体の構造解析法の確立に多大な貢献を果たしており、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認められる。