



Title	Studies of Polyelectrolyte Solutions
Author(s)	八代, 潤子
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47646
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、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 や 八 代 潤 子

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 2 0 7 4 6 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 18 年 12 月 25 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当

理学研究科高分子科学専攻

学 位 論 文 名 Studies of Polyelectrolyte Solutions
(高分子電解質溶液に関する研究)

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 則 末 尚 志

(副査)

教 授 奥 山 健 二 教 授 佐 藤 尚 弘 助 教 授 四 方 俊 幸

論 文 内 容 の 要 旨

溶液中における高分子電解質鎖は、一般に溶媒のイオン強度が低くなると鎖上の隣接電荷間の静電反発により伸び、その結果、鎖の屈曲性が低下する。その高分子がみみず鎖によってモデル化される場合、この屈曲性の低下は持続長の増大として表現される。2 重らせん DNA のような鎖の骨格が非常に堅い高分子の静電的持続長はほぼ定量的に記述できることが実験的に証明された。これは、このような高分子は主鎖の堅さのために主鎖上で隔たった電荷対が接近できず、イオン強度が非常に低くない場合でなければ、静電的排除体積相互作用は考慮する必要がないからである。しかし、もともと屈曲性の高い高分子の場合、イオン強度の低下に連れて静電的な分子内排除体積効果も増大する。従って高分子電解質鎖の広がりや固有粘度は鎖の堅さへの静電的な寄与と静電的分子内排除体積効果の相乗効果によって支配される。しかし、両効果は分子サイズ増大に同様に寄与するため分離して評価することが困難であった。

本研究では堅さ（持続長）と排除体積効果を準二定数理論に基づいて分離評価し、添加塩濃度の関数として得た静電的持続長と排除体積強度を電解質理論と比較検討することを目的として、ポリスチレンスルホン酸（以下 NaPSS）とポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム（以下 NaPAMPS）を試料に選り準二定数理論の適合性を検討した。

p-スチレンスルホン酸ナトリウムのラジカル重合により合成されたポリスチレンスルホン酸ナトリウムの原試料を 0.5N NaOH 水溶液を溶媒とし、99%エタノールを沈殿剤として逐次分別法により分別した。このようにして得られた分別物を精製し、分子量 $3.21 \times 10^4 \sim 81.2 \times 10^4$ の 13 の NaPSS の測定試料を得た。NaPAMPS については 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のラジカル重合により合成した。得られた酸型の原試料を 0.1N 酢酸ナトリウム水溶液を溶媒、アセトンを沈殿剤とした逐次分別法による分別及び精製を行い、分子量 $1.7 \times 10^3 \sim 1.4 \times 10^6$ の 14 の測定試料を得た。

両電解質高分子鎖に対して、0.5 M、0.05 M の NaCl 水溶液中における固有粘度、 z -平均自乗回転半径および並進拡散係数の測定を行い、分子量の関数として決定した。本研究では、非摂動みみず鎖に対する理論と排除体積に関する準二定数理論の組み合わせにより解析し、非電解質屈曲性鎖に対するのと同程度の正確さでこれら三つの物性を一貫して記述できることがわかった。また、0.005~1 M の NaCl 水溶液中の NaPAMPS の固有粘度のデータ解析から求められた静電的持続長は Odijk-Skolnick-Fixmann 理論や Le Bret 理論では説明できなかった。排除体積強度も荷

電棒状セグメント対に対する Fixmann-Skolnick 理論と合わず、理論は NaPSS と NaPAMPS の排除体積強度の値の差をも説明することができないことがわかった。理論でこの差を表現するためには NaPSS に対して疎水性相互作用による引力効果を想定する必要が考えられる。

論文審査の結果の要旨

高分子電解質の希薄溶液物性は、半世紀以上にもわたる膨大な数の研究にもかかわらず、未だに十分理解できていない。この状況をもたらしている理論・実験両面上の諸問題は、高分子鎖上に高密度で一次元に並んだ荷電グループ間の静電的長距離相互作用に起因する。古くは、この種の相互作用をすべて排除体積効果に帰せしめ、コイルモデルによる分子物性の記述が試みられたが、結果は不満足なままであった。約 30 年前、隣接荷電グループ間の静電反発が鎖の骨格の屈曲性を低下させること、すなわち分子鎖は堅くなる（静電的持続長 q_{el} が増大する）ことがみみず鎖モデルに基づいて理論的に示され、これが新たな展開のきっかけとなった。以後、 q_{el} をイオン強度あるいは添加塩濃度 C_s の関数として実験的に見積もり、理論と比較検討することが高分子電解質溶液研究の主流となったが、もともと（高イオン強度で）高い屈曲性の高分子については q_{el} を排除体積効果から分離して評価できなかった。八代潤子さんの学位論文は、非電解質みみず（あるいはらせんみみず）鎖の排除体積効果に関する準二定数理論に基づいてそのような分離評価が可能であることを NaCl 水溶液中のナトリウム塩型 poly(styrenesulfonate) (Na PSS) 及び poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) (Na PAMPS) についての精密な静的・動的光散乱、粘度測定とデータ解析により示し、得られた q_{el} と排除体積強度 B を既存の統計力学的電解質理論と比較検討したものである。

八代さんは、まず分子量 M_w が $3 \times 10^4 - 8 \times 10^5$ にわたる 13 の Na PSS 試料を分別沈殿により調製し、 $C_s = 0.05$ 及び 0.5 M の NaCl 水溶液中での平均 2 乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ 、並進拡散係数 D 、固有粘度 $[\eta]$ の分子量依存性が非摂動みみず鎖に対する理論と準二定数理論の組み合わせによって首尾一貫して精確に記述できること、その精確さは非電解質屈曲性高分子溶液について近年確立されたのと同程度であることを初めて実証した。彼女は、合成・分別により調製した Na PAMPS ($M_w = 1.7 \times 10^3 - 1.4 \times 10^6$ の 14 試料) の NaCl 水溶液について同様の実験によりこの結論を確認した。スルホン化度 100% の高分子電解質について 3 つの基本物性量 ($\langle S^2 \rangle$ 、 D 、 $[\eta]$) の M_w 依存性を精密かつ広範に決定した研究例は殆ど無く、データそのものも貴重である。次いで八代さんは、 q_{el} と B データ (0.005 から 1M の範囲) を用いて既存の電解質理論の妥当性を検討した。理論と実験の比較より、現代の q_{el} 理論は屈曲性電解質高分子に適合しないこと、また B 理論は静電的相互作用を大幅に過大評価していることを明らかにした。とくに、後者の理論は Na PSS と Na PAMPS 対する B のイオン強度依存性が異なることを定性的にすら説明しないこと、さらに Na PSS 鎖の B については疎水性部分間に特有の引力相互作用が重要であることを指摘した。

以上のように、八代さんの実験的研究は、未解決の高分子電解質溶液分野の進展に大いに貢献した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。