

氏名	内田正明
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第542号
学位授与の日付	昭和53年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Studies on Molecular Motion of Polymer Chain in Solution with Fluorescence Depolarization Method (蛍光の消偏光による溶液中の高分子鎖の運動の研究)
論文調査委員	(主査) 教授 西島安則 教授 中島章夫 教授 小野木重治

論文内容の要旨

この論文は、高分子鎖に結合した蛍光性基の発する蛍光の偏光解消を測定することによって、溶液中の高分子鎖のマイクロブラウン運動を研究した結果をまとめたもので、本論7章と付録2章よりなっている。

第1章は序論で、この研究の背景と位置づけならびに論文全体の構成について述べたものである。

第2章では、回転のブラウン運動による蛍光の偏光解消の基礎的理論について述べ、蛍光発光異方性比の時間分解測定結果を回転粒子の形とそれに対応する回転拡散の緩和時間に関係づける解析方法について検討している。

第3章では、本研究で用いた具体的な研究方法について述べている。蛍光の偏光解消は、定常偏光励起光による蛍光発光異方性比(R)の測定と、単一光子計数法によるナノ秒域での蛍光発光異方性比 $r(t)$ の時間分解測定の方法によって観測しているが、これらの装置および測定結果の解析について説明し、また、この実験に用いたペリレン基を蛍光性基として結合した高分子鎖ならびにそのモデル化合物の合成とそれらの特性解析の結果について記している。

第4章では、高分子鎖のモデル化合物として、低分子のアルキルペリレンの溶液中での回転運動について調べた結果について述べている。まず、ペリレン、3-エチルペリレン、および1-エチルペリレンについて、その蛍光発光異方性を支配する S_1-S_0 遷移モーメントの方向をASMO-SCF-CI法で計算しているが、その結果はいずれも遷移モーメントがペリレン環の長軸方向と実質上一致していることを示した。蛍光の偏光解消測定から求められる回転拡散の平均緩和時間はペリレン基に結合したアルキル鎖が長くなるほど長時間となることが認められたが、 $r(t)$ の解析から得られる回転ブラウン運動の様式は、ペリレン、3-エチルペリレン、および1-ブチルペリレンでは非等方性を示し、アルキル鎖の比較的長い3-ブチルペリレン、3-ヘキシルペリレン、および3-オクタデシルペリレンでは等方性となった。

第5章では、ペリレン基を導入したポリスチレン分子鎖の溶液中でのマイクロブラウン運動の解析結果について述べている。高分子鎖に結合した蛍光性基の運動を的確に高分子鎖のマイクロブラウン運動に関係づけるためには、蛍光性基の分子鎖運動に対する配位のあり方と、蛍光性基の分子鎖における結合部位が明確に規定されねばならない。著者は、蛍光性基の配位については、ペリレン基の3の位置での結合とし、遷移モーメントの回転緩和が高分子鎖のマイクロブラウン運動を反映するようにした。また、結合部位については、高分子鎖の中間にペリレン側基が結合した試料 (PSt A) と、分子鎖の末端にペリレン基をもつ試料 (PSt B)、および、分子鎖の末端ならびに分子鎖の中間の両方にペリレン基結合をもつ試料 (PSt C) の三種類を調製して実験している。測定された緩和時間は、ベンゼン等の通常の溶媒中での希薄溶液では、1~10ナノ秒の範囲にあり、また、分子鎖末端部での緩和時間は分子鎖の中間部に比べて約1/2となり、末端部の運動が激しいことを示している。蛍光偏光性の時間分解測定で得られた $r(t)$ の減衰過程の解析から、回転ブラウン運動は等方性であることが確かめられ、また、PSt C については、分子鎖末端の運動と分子鎖中間部の運動を分離して評価することに成功している。高分子濃厚溶液の測定では、緩和時間は高分子濃度が30%程度を越えると急激に長くなる傾向を示すが、70%程度の濃厚溶液でも希薄溶液での緩和時間の約15倍である。

第6章では、蛍光の偏光解消から評価されるマイクロブラウン運動の緩和時間の内容について検討を加え、他の研究方法とも比較考察して、この研究で用いた方法の特徴を明らかにしている。

第7章は結論であり、研究結果を総括すると共に、この研究で開発された方法の今後の展開についての意見を述べている。

なお、付録として、ポリ(3-ビニルペリレン)の合成とその光発光特性、およびポリ(メタクリル酸メチル)のステレオ-コンプレックス形成を蛍光の偏光解消によって調べた結果について記している。

論文審査の結果の要旨

高分子鎖のマイクロブラウン運動と呼ばれる分子鎖セグメントの運動は、高分子の分子物性を特徴づける重要な因子である。高分子鎖のコンホメーションとその緩和が理論的に取り扱われ、高分子溶液、溶融体または固体の物性がこのマイクロブラウン運動の概念を通して理解され研究が進められてきた歴史は永い。しかしながら、高分子鎖のマイクロブラウン運動が直接検知され、定量的な測定の対象となったのは比較的最近のことである。

この論文は、高分子鎖に結合している蛍光性基から発する蛍光の偏光解消を解析して、緩和時間がナノ秒域にある分子鎖セグメントの運動を論じたものである。著者はこの研究を進めるに当たって、まず、プローブとして用いる蛍光性基の光物理学的異方性を正確に特性解析すること、蛍光性基の高分子鎖への結合は蛍光発光の遷移モーメントがセグメント運動を測定するのに最適の立体配置をとるようにすること、また、高分子鎖上で蛍光性基の結合する部位を規定できることなどの諸点に十分な配慮を加え、蛍光性基の回転運動による蛍光の偏光解消が高分子鎖運動に直接関係づけられるよう試料を調製している。蛍光の偏光解消の測定には、定常偏光励起光による光発光異方性比の測定のみでなく、単一光子計数法によるナノ秒域での時間分解測定も行ない、緩和時間の分布と回転運動の解析を可能にした。得られた

成果の主なものは次のとおりである。

1) この研究で採用した蛍光性基としてのペリレン基の蛍光発光異方性を決定する S_1-S_0 の遷移モーメントはペリレン環の長軸に一致する。また、ペリレン環の 3 の位置にブチル基よりも長いアルキル基を結合した場合、およびペリレン基を 3 の位置で高分子鎖に結合した場合には、回転運動は等方性として蛍光の偏光解消と関係づけられる。

2) ペリレン基を分子鎖に結合したポリスチレンの希薄溶液で測定される分子鎖運動の緩和時間は、溶媒の種類、溶液の温度、高分子の分子量等に依存するが、通常の溶媒で室温付近では 1 ~ 10 ナノ秒の範囲にある。そして、分子鎖末端の緩和時間は分子鎖の中間部分のそれに比べて約 1 / 2 程度である。

3) 高分子濃厚溶液では、濃度が 30% 程度を越えると分子鎖運動の緩和時間は顕著な増大を示す傾向が現われる。70% 程度の濃厚溶液での緩和時間は希薄溶液のその約 15 倍となる。この範囲における緩和時間は高分子の分子量には余り依存しない。

以上要するに、この論文は、蛍光性基の回転ブラウン運動による蛍光偏光解消の現象を溶液中の高分子鎖のマイクロブラウン運動の研究に応用することを目的としたもので、この研究で測定解析されたナノ秒域の緩和時間を分子鎖構造における運動の特定のモードに関係づけるまでには至っていないが、分子鎖上の部位による緩和時間の相違を分離検出することに成功したことは、今後のこの分野の研究の発展に資するところが大きく、学術上、実際上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。