

氏 名	石 川 正 明 いし かわ まさ あき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 657 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 3 月 24 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	PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON POLYELECTROLYTE SOLUTIONS WITH MIXED-VALENCY COUNTERIONS (価数の異なる対イオンを含む高分子電解質溶液の物理化学的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 伊 勢 典 夫 教 授 中 島 章 夫 教 授 稲 垣 博

### 論 文 内 容 の 要 旨

多数の解離基をもつ高分子である高分子電解質の水溶液状態での諸性質は、これまで対イオンの価数が1種で、かつ価数の低い場合について詳細な検討が行なわれた。本論文は、異なる価数の対イオンを含む比較的複雑な高分子電解質溶液の示す熱力学および反応速度論的諸性質を Poisson-Boltzmann 方程式を基礎にして実験的および理論的に検討したもので、2編6章よりなりたっている。

第1章は、今日までの高分子電解質溶液に関する二、三の理論的研究の流れ (Lifson-Katchalsky, Manning および Oosawa 理論) を総括的に検討したものである。そして Poisson-Boltzmann 方程式を棒状高分子モデルに適用し、その数値解を電子計算機により求める手法が、異なった価数の対イオンを含む高分子電解質溶液の性質を解析するについても有望であることを指摘している。

第2章は、価数の異なった対イオンを含み、かつ添加塩存在下での高分子電解質溶液に対する Poisson-Boltzmann 方程式の数値解を検討したもので、具体的な数値計算法を提案するとともに、二、三の有用な知見を導き出した。すなわち、棒状高分子モデルの表面静電ポテンシャルの添加塩濃度依存性、1価、2価対イオン混合系においては2価の対イオンが選択的に静電ポテンシャルをいちじるしく低下させること、さらに高分子イオンのまわりの対イオンの空間分布状態などが明らかにされている。

第3章では、高分子電解質—添加塩系での添加塩の平均活量係数のこれまでに報告されている実測値と、Poisson-Boltzmann 方程式の数値解とを比較している。価数の異なった対イオンを含むかなり複雑な系でも、この方程式は比較的満足できる結果を与えることが明らかにされている。さらに多価対イオンの高分子イオンによる静電的なイオン固定現象について、対イオン分布の立場から検討し、これまで定量的な予見が困難であった多価対イオン—高分子イオン系でのイオン固定度が明らかにされている。さらにすでにイオン固定されている2価の対イオンは、大過剰の1価対イオンが添加されることにより、遊離され自由になる様子が定量的に議論された。

第4章は、2価対イオン間に生ずる各種化学反応  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}^{2+} + \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{H}_2\text{O}^{3+} + \text{Hg}$

Br<sup>+</sup> など) に対する高分子イオンの加速効果を Brønsted-Bjerrum による活性錯合体理論と第2章において検討した Poisson-Boltzmann 方程式とを組み合わせることにより理論的に導き出し、実測値との良好な一致から、Poisson-Boltzmann 方程式の数値解法の有用性を明らかにしている。反応の活性化エンタルピーやエントロピーに対する検討とともに、反応加速因子に対する添加高分子イオンの電荷密度、径、濃度などの影響が明らかにされている。さらに加速因子に対する誘電飽和の効果や生成物の阻害効果などについても検討している。

第5章では、一般的なイオン間反応(2:2, 2:1, 1:1, 1:-1, 2:-2, 2:-1型反応など)の反応速度に対する各種高分子イオンの添加効果を検討し、10<sup>4</sup>にもおよぶ実測の反応加速因子が Brønsted-Bjerrum-Poisson-Boltzmann 理論により説明され得ることが指摘されている。さらに反応の加速因子と反応基質の高分子イオン周辺での分布状態との関連性や加速因子に対する生成物阻害の影響、反応基質の価数の影響などについても検討が加えられている。

第6章は単分散のポリ酢酸ビニルラテックス粒子や四級アンモニウム基を有するポリスチレンラテックス粒子の水中懸濁液の、各種高分子電解質(ポリ-4-ビニル-N-プロピルピリジニウムブロマイド、ポリエチレンイミン塩酸塩、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニル硫酸など)による凝集現象を、おもに吸着量に関する詳細な実験結果から明らかにしようとしたものである。ラテックス粒子表面の電荷が高分子イオンにより中和されるために凝集するという解釈が提出され、その理由について考察を加えている。

### 論文審査の結果の要旨

高分子電解質溶液の熱力学的性質、なかでも対イオン分布や対イオン固定度、平均活量係数などに関する研究は、生体高分子の特異的な現象の解明にとって基礎的に重要である。本論文は棒状高分子イオンモデルを用い、Poisson-Boltzmann 方程式を適用し、数値解法によって価数の異なる対イオンを含む高分子電解質溶液における対イオンの分布状態、イオン固定、高分子イオンの静電ポテンシャルなどを取り扱い、高分子電解質溶液における平均活量係数やイオン間反応に対する触媒作用など広範な性質を定量的に議論したもので、得られた注目すべき成果は以下のようにまとめられる。

1. 各種価数の対イオンの高分子イオン近傍における空間分布を上記 Poisson-Boltzmann 式の数値解から明らかにし、また高分子イオン表面の化学ポテンシャルが対イオンの価数の違いや濃度などによりどのように変動するかを明らかにした。
2. 高分子電解質一添加塩系での平均活量係数が Poisson-Boltzmann 式で正しく記述できることを指摘するとともに、高分子イオンにより多価対イオンがイオン固定される機構を明らかにした。さらに価数の異なる対イオンのイオン固定度が他種対イオンの存在により大きく変化することを示した。
3. 2:2, 2:1, 1:1 型の同符号イオン間反応が高分子電解質の添加により加速される現象を、活性錯合体理論と Poisson-Boltzmann 理論とを組み合わせることにより定量的に説明し、加速因子と反応基質もしくは高分子イオンの価数や電荷密度、濃度との関連を明らかにした。
4. 2:-2, 2:-1, 1:-1 型の異符号イオン間反応が高分子イオンの添加により減速される現象を、定

量的に解釈することを試み、Poisson-Boltzmann 式の有用性を検証した。

5. イオン間物理的過程の一つとして、イオン性ラテックス粒子の高分子イオンによる凝集現象をとりあげ、その機構がラテックス粒子表面上の電荷の高分子イオンによる中和であることを実験的に明らかにした。

以上を要するに本論文は、価数の異なる対イオンを含む高分子電解質溶液の物理化学的性質に対して Poisson-Boltzmann 方程式にもとづいて考察を加え、一つの統一的な解釈を提案したものであり、学術上はもとより実際上も寄与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。