

氏 名	原 正 典 はら まさ のり
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 697 号
学位授与の日付	昭 和 56 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	Molecular Characterization of Polyelectrolytes and Polyelectrolyte Complexes in Aqueous Solution (水溶液中における 高分子電解質 および 高分子電解質複合体の特性 解析)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 島 章 夫 教 授 稲 垣 博 教 授 伊 勢 典 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子電解質の水溶液の挙動、ならびに符号を異にする二つの高分子電解質によって形成される複合体の生成と形態について、光散乱、粘度、その他の方法によって検討を加えた結果をまとめたもので、緒論と2編5章からなりたっている。

緒論では高分子電解質ならびに高分子電解質複合体に関する従来の研究を概観し、本研究に関する問題の所在を明らかにした。すなわち、高分子電解質の高分子的性質に関する論文を調査し、光散乱、浸透圧、粘度の添加塩濃度依存性を整理することによって、すべてのデータに“異常性”が認められること、この異常性は添加塩濃度が小さい程大きく、かつこの挙動が高分子量の非電解質高分子の良溶媒系にも見出されることを指摘し、第1編の研究目的を明確にし、第2編については特に従来未解明であった複合体粒子の全体的構造の解析法について言及した。

第1章では添加塩の存在でポリアクリル酸ナトリウムの希薄溶液の光散乱測定を行ない、中性高分子溶液で今まで得られたことのない程大きい第2ビリアル係数 A_2 が観測されること、分子間の干渉因子 $Q(\theta)$ が散乱角 θ の増大と共に著しく減少することなどを見出し、用いた実験条件下で高分子電解質が極めて良好な溶媒中での挙動をすることを指摘した。添加塩濃度が 0.1M 程度の比較的高い価の場合でも、非対称比 Z_{45} と高分子濃度 c の関係曲線は極小を示し、また添加塩濃度 c_s が 0.01M~1M の領域で A_2 が c_s^{-1} に比例するなどの結果を、著者の提案した相図に基づいて考察した。

第2章では準希薄溶液中での高分子電解質の光散乱の異常性を、高分子量中性高分子溶液のそれと比較して検討し、逆強度関数 c/R_θ と $\sin^2(\theta/2)$ ならびに c の関係曲線がいずれも上に凸であること、 Z_{45} と c の関係曲線が極小をもつこと、排除体積パラメータ ξ と c の両対数曲線が高分子の臨界濃度 c^* でその傾斜を異にすることなどを見出し、希薄溶液、準希薄溶液中での高分子電解質の分散状態について模式的に考察を加えた。

第3章では、 $c < 3$ g/dl の濃度域でポリアクリル酸ナトリウム水溶液の粘度を c_s の関数として測定し、

粘度数 η_{sp}/c と c の曲線が極大を示し、この極大点の濃度 c_{max} は添加濃度 c_s に著しく依存すること、また $c > c_{max}$ では Fuoss 式が成立することを確かめた。 η_{sp}/c - c 曲線、 η_{sp} - c 曲線には実験的に3つの濃度領域が区別され、高分子電解質溶液を解析するためには η_{sp} - c 曲線がより有効であることが指摘された。さらに高分子量ポリスチレンの見掛けの慣性半径 $\langle s^2 \rangle_{sp}^{1/2}$ の c 依存性を溶液の光散乱から測定し、その結果が中性子散乱から得られた高分子電解質の $\langle s^2 \rangle_{sp}^{1/2}$ の c 依存性に関する Moan の結果に類似していることを指摘し、 $c > c_{max}$ における η_{sp}/c の減少の原因について考察を加えた。

第4章ではヘパリン (Hep) とアミノアセタール化ポリビニルアルコール (PVAA) の水系における複合体形成を濁度、メタクロマジー、誘起円偏光二色性の測定から考察し、水系において Hep-PVAA 複合体は成分の混合条件に応じて、固-液平衡の状態、あるいは均一溶液の状態のいずれかで存在すること、Hep と PVAA の反応は完全には化学量論的でないこと、また、低い pH 領域での複合体形成によって、Hep の秩序構造が乱されることなどを明らかにした。

第5章では前章の結果をもとに、pH 3.2 における Hep と PVAA の相互作用のイオン強度および成分混合比依存性を光散乱法によって検討した。まず、イオン強度の大きい場合 ($c_s = 0.5M$) には添加塩の遮蔽効果のために Hep と PVAA は独立に挙動し、高分子電解質複合体は生成されず R_{90}/c と成分の重量混合比の間に直線関係が成立すること、またイオン強度が小さい場合 ($c_s = 0.005M$) には Hep の混合比の小さい領域で複合体粒子が不安定になり集合体が形成されることが R_{90}/c の検討から明らかになった。最後に著者は中程度のイオン強度 ($c_s = 0.1M$) で Hep が大過剰に存在する系の光散乱挙動を詳細に検討した。このような系では複合体の R_θ は溶液の R_θ で近似できることを定量的に明らかにし、混合比 0.0024~0.29 の領域で c/R_θ の $\sin^2(\theta/2)$ 依存性を測定し、非対称比 Z_{45} を求めた。一方、複合体粒子を球形とみなし、上述の Z_{45} の実測値を用いて球状粒子の散乱関数から球の直径を求めた。測定に用いた混合比領域で得られた球の直径は 2700 Å であり、この値は混合比に依存しないことが確かめられた。

論文審査の結果の要旨

中性高分子と比べて高分子電解質の溶液の挙動は極めて特徴的であり、電気化学的性質ならびに高分子の性質に関して研究が展開されてきたが、解析の困難さのために後者の分野には未解明の問題が少なくない。本論文は高分子電解質の高分子の性質を高分子濃度の広い領域で添加塩濃度の関数として測定し、中性高分子の溶液の挙動と対比して検討するとともに、高分子電解質複合体の溶液中での粒子形態について定量的に考察した結果をまとめたもので、注目すべき成果は次のとおりである。

1. ポリアクリル酸ナトリウム水溶液の光散乱を高分子濃度、添加塩濃度、散乱角の関数として測定し、第2ビリアル係数、分子間干渉因子、非対称比の挙動を詳細に検討し、高分子電解質溶液における臨界濃度 c^* の存在を定量的に確かめ、 c^* より低濃度では希薄溶液の挙動が、高濃度では準希薄溶液の挙動が観測されることを明らかにした。この結果は、スケーリング則が低塩濃度での高分子電解質溶液に関しても成立することを示唆するものとして注目される。

2. 準希薄溶液の領域で、上記高分子電解質、ならびに高分子量のポリスチレンに関して光散乱測定を行い、高分子電解質溶液で観測される“異常性”が高分子量中性高分子の良溶媒系においても観測される

ことを見出した。著者は、希薄溶液、準希薄溶液中での高分子の分散状態について模型を提案し、溶液の“異常性”はその模型によって説明することのできる必然的現象であることを指摘した。

3. ポリアクリル酸ナトリウム水溶液の粘度を高分子濃度、添加塩濃度の関数として測定し、光散乱の結果と対応して検討し、希薄溶液、準希薄溶液、濃厚溶液の三領域を区別し、希薄溶液では Huggins 式、準希薄溶液では Fuoss 式が成立することを明らかにした。

4. 高分子電解質複合体の生成を、ヘパリン (Hep) と アミノアセタール化 ポリビニル アルコール PVAA の系で詳細に検討し、反応の化学量論性、反応条件と複合体の状態の関係について明らかにした。

5. pH を 3.2 にして、異なった添加塩濃度で Hep と PVAA との複合体形成を光散乱法で検討し、大きい添加塩濃度では複合体が生成しないが中程度の添加塩濃度 0.1M で Hep が過剰に存在する系では Hep の混合比 0.0024~0.29 の領域で、直径 2700 Å の複合体の球状粒子が生成することを定量的に明らかにした。

以上要するに本論文は、高分子電解質ならびに高分子電解質複合体の溶液中における高分子の性質について、これまで未解決であったいくつかの問題を解明したもので、学術上ならびに工業上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。