

氏 名	寺 本 明 夫
	てら もと あき お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 47 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 40 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	蛍 光 法 に よ る 高 分 子 溶 液 中 に お け る 分 子 運 動 の 研 究

論文調査委員 (主 査) 教授 稲 垣 博 教授 小野木重治 教授 堀 尾 正 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、鎖状高分子を構成するセグメントが溶液中で示す分子（ブラウン）運動の様相を蛍光と呼ばれる観測法を用いて研究した結果、ならびにこの研究に基づいて、高分子のレオロジー的性質を分子論的に解明しようとした企ての結果を述べたもので、6章と付録からなっている。

蛍光法とは、分子から発せられた蛍光の偏光度を測定することにより、その分子の回転拡散係数、したがって、分子運動の緩和時間を決定する測定法の総称である。第1章序論において、この蛍光法が従来行なわれてきた他の研究方法に比べ、直接的にセグメント運動の様相をとらえるものであることを説明し、またこのようにして得られる観測量が高分子の固態、液体におけるレオロジーの基本的物理量の一つとして重要であることを指摘している。

第2章では、まず前半において蛍光法の基礎理論を概説し、特に、従来の理論では考慮されていなかった高分子への適用に際しての問題、すなわち、観測される偏光度と緩和時間の分布の関係につき計算を進め、高分子が多分散性を示すとき、緩和時間として調和平均の値が得られるものであることを明らかにしている。さらに本章の後半においては実験方法について述べ、測定条件の検討、測定装置の試作とその校正の詳細ならびに研究試料について説明を与えている。アクリル酸アミドのラジカル重合機構の考察から、ウラニン（蛍光性低分子）を連鎖移動剤として用いることにより末端に蛍光性分子をもつポリアクリル酸アミド（PAA）を調製し、その蛍光性について調べ、他方、ポリエチレン・イミン（PEI）にイソシアネ基または酸クロライド基をもつ蛍光性分子を反応させ、高分子鎖の中間位に蛍光性分子をもつ試料を合成している。

以上のごとき準備の上になつて、第3章では末端に蛍光性分子ウラニン PAA の希薄溶液から発する蛍光の偏光度を絶対温度 T および溶媒の粘度 η の関数として測定した結果が述べられており、重要な観測事実として、偏光度の逆数は低分子性蛍光分子の場合と同じく、 T/η なる比と直線関係にあり、かつ $T/\eta \rightarrow 0$ の極限における偏光度はウラニンのそれとほぼ等しいことを見出している。また上記の直線の勾配から算

出される回転の緩和時間は PAA の分子量にわずかに依存し、PAA 分子全体について予想される値の約 7 分の 1 以下であって本研究で観測されている運動は巨大分子全体のそれではなく、分子鎖の局所的な運動、すなわち、末端におけるセグメント運動の反映とみなされうることが結論されている。

第 4 章では濃厚溶液中における PAA 蛍光分子の挙動について報告されている。算出されたセグメント運動の緩和時間は高分子濃度の増大とともに増加し、また第 2 章で述べた分子量依存性は高分子の重量分率が 0.3 以上になるとほとんど消失し、その濃度依存性は自由なウラニンの示すそれに一致することを認めている。この事実から重量分率 0.3 以下ではセグメント分布が不均一で、分子鎖の“からみ合い”が容易に起こらないであろうこと、そしてより濃厚になると“からみ合い”が発達し、セグメント分布は充分均一とみなされてよいことなどが推論されている。緩和時間の濃度依存性はさらに自由体積理論に基づいて解析され、溶液粘度の依存性と比較して、これら両者の現象には分子鎖のからみ合いが重要な因子として作用しているが、その詳細な内容については若干の相違があることを指摘している。

第 5 章はポリエチレンイミン (PEI) 分子鎖の中間位に蛍光残基を結合させた試料の合成ならびにその希薄溶液中における挙動を取扱い、末端にあるセグメントの運動との比較を行なっている。得られた偏光度の逆数と T/η は直線関係にあり PAA の場合と同じようにセグメント運動の緩和時間が求められる。この値は $2.0 \sim 4.0 \times 10^{-8} \text{sec}$ の範囲にあり、末端セグメントの値が $3.1 \sim 7.2 \times 10^{-8} \text{sec}$ であったことに比して、分子鎖の中間位のセグメント運動は末端のそれに比して本質的な束縛を受けていることを結論している。また T/η の広範囲の変化に基づく偏光度の測定から緩和時間の分布のあることを示している。他方、PEI がカチオン性高分子電解質であることに着目し、溶液に中性塩を加えることによって、分子鎖のひろがりを変化させ、分子のひろがりや緩和時間の関係を調べ、これらの間には特に関係のないことを認めている。

最後の第 6 章では以上の章で得られた観測事項を整理して、希薄溶液中でのセグメント運動と濃厚溶液中でのそれに分け、著者の見解を述べている。特に、PAA と PEI について得られた平均緩和時間は分子鎖の末端と中間位におけるセグメント運動を反映して、末端基に近い部分が動きやすいことが観測されているが、それでも分子全体の運動に比べると、はるかに束縛が少なく、蛍光の偏光度から得られる物理量は確かにセグメント運動を反映していることを確認している。濃厚溶液中の測定からセグメント分布についての考察を行ない、重量濃度で 30% 前後を境として比較的孤立していた各分子鎖が次第に入りくみ、からみ合いをはじめるものと推論している。付録においてはガウス分布を仮定した分子鎖の末端近傍での局所的なセグメント濃度を計算し、これと緩和時間との関係ならびに分子量依存性について理論を提出している。

論文審査の結果の要旨

鎖状高分子の溶液中での挙動は現在二つの見地から詳細に研究されている。その第 1 は、希薄溶液の熱力学的性質を調べることにより、分子鎖の配位の状態を推論することであり、第 2 の見地は濃厚溶液のレオロジー的性質を研究することにより分子鎖間の“からみ合い”などによる相互作用を論じ、各分子鎖がいかなる状態で溶液中に存在しているかを推定することにある。

このような研究が進められている根本的な立場は、分子鎖を形成しているセグメントが統計力学的な法則に従ってブラウン運動を行なっているという前提に基盤をおいている。今日この方面での知見は次第に豊富に集積されてきたが、上記の前提となっているセグメントの分子運動を直接調べようという企てはほとんどみられない。

この論文は、以上のべたような現在の高分子研究の一つの溝を埋め、高分子溶液論ならびに濃厚溶液のレオロジーの基礎的知見を確立しようとして、従来から知られている蛍光法の高分子化学への適用を試みて行なった研究成果をのべたものである。

この試みを実施するため著者はまず高分子鎖の末端と中間位に蛍光性分子を化学的に結合させる方法を検討し、さらに分子鎖と蛍光性分子の結合が単なる吸着その他によるものでないことを確認している。このようにして得られた二種の試料は一種の蛍光性高分子であるが、これらの蛍光的特性が高分子との結合によって果して低分子のそれと、特に蛍光の励起寿命などにおいて、変化しないかどうかを調べ、慎重な準備のもとに研究を進めている。

蛍光の励起寿命は通常 10^{-9} sec から 10^{-7} sec の範囲にあり、したがってこの研究で観測される運動はそれに応じて緩和時間が 10^{-10} ~ 10^{-7} sec にある回転運動に限られる。このような条件を選んで、著者は高分子の末端近傍でのセグメント回転運動が分子鎖の中間位にあるセグメントのそれより、はるかに容易に起こりうるものであることを実験的に証明し、さらにこれらの運動の緩和時間が高分子鎖の長さ、すなわち、分子量にわずかに依存することを見出し、着目しているセグメントと同一分子内における他のセグメントの相互作用の様相を調べる手掛りを与えている。これらの知見は、これまで予想されていたことではあるが、実験的に確認されたのは著者の研究が最初のものであろう。

著者はさらに、高分子濃厚溶液中でのセグメント運動は同一分子鎖内のセグメントの相互作用と同時に他の分子鎖内のそれらからも影響されることを予想し、このような状態での観測を行なうために新しい蛍光測定装置を試作している。測定結果から、これまでレオロジー研究者の間で予想されていた分子鎖間の“からみ合い”について新しい知見を与えている。すなわち、セグメントの運動が他のセグメントの相互作用を受けるという意味でのからみ合いは、ここで用いられた試料については、高分子濃度30%前後を境として起こること、そしてそれ以下では従来の予想と若干異なって分子鎖は比較的孤立した状態にあることを結論している。

これを要するに本論文は高分子希薄溶液および濃厚溶液中における分子運動を解明する上に一つの大きな手掛りを与え、学術的に大きい意義を有するのみならず、化学繊維、合成繊維の紡糸およびフィルムの製膜工程とも直接関係して重要な知見を与えるものであって、学術上、工業上寄与するところが多い。よってこの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。