

平成9年1月16日

材料システム工学専攻	学籍番号	903529
申請者氏名	広瀬 有志	

指導教官氏名	大澤 映二
--------	-------

論文要旨 (博士)

論文題目	高分子電解質の溶液性状
------	-------------

(要旨 1,200 字程度)

ポリ (アクリル酸) (PAA) とポリ (メタクリル酸) (PMeA) は、ビニル系合成高分子弱酸として代表的な高分子電解質である。特に後者は、低い解離度(α)でコンパクト型から広がったコイル型へコンホメーション転移することが知られている。これらの高分子電解質は、球状タンパク質のモデル分子として古くから研究されているが、実験に使われたサンプルは、キャラクタリゼーションが十分ではなかった。高分子電解質溶液の分子レベル的研究を行うには、よくキャラクタライズされたサンプルを合成する方法を開発し、そのサンプルを用いて広い分子量領域にわたって実験を行い、電解質及び非電解質溶液の理論と比較する必要がある。本論文は、種々の高分子電解質の合成法を確立し、その溶液挙動の分子レベル的解明を目的としている。

第2章では、PAA 及び PMeA の合成、キャラクタリゼーション及び解離挙動について議論している。LiCl の存在下、 t -ブチルアクリレート及び t -ブチルメタクリレートのアニオン重合と加水分解によって非常に狭い分子量分布の PAA と PMeA を大量に合成した。合成された高分子電解質は物性測定に耐えうる試料である。PAA の電位差滴定曲線は、分子量に依存しないが、PMeA では依存することを見いだした。その依存性は、PMeA 鎖がコンパクト型から広がったコイル型へコンホメーション転移する解離度領域においてのみ見られた。

第3章では、種々の高分子電解質の滴定曲線の解析について述べている。電位差滴定実験から、適当なサイズに分割されたサブユニット中の連続する解離定数を決定することで、より詳細に解離挙動を解析できることを示した。電位差滴定曲線から逐次解離定数と各解離度における解離種のポピュレーションを決定した。解離種のポピュレーション分布を解析することにより、PMeA で見られたコンホメーション転移の分子量依存性を定量的に議論することができる。

第4章では、poly(2-methyleneglutaric acid)の解離挙動について議論している。 α , β -ジカルボキシル基を有する高電荷密度の高分子電解質では、分子内水素結合を形成し、見かけ上2段解離を示すことが知られている。同じ電荷密度を有しながら水素結合を形成しないモデル分子と考えられる poly(2-methyleneglutaric acid)の解離挙動を電位差滴定、固有粘度及び ^{13}C NMR 測定によって詳細に調べた。

第5章では、マレイン酸系高分子電解質のモンテカルロシミュレーションについて述べている。高分子電解質鎖を固定電荷を持つ正四面体格子鎖でモデル化し、そのコンホメーション的性質をシミュレーションした。分子内水素結合を取り入れたシミュレーションは、半解離度において分子サイズが最大を示した。これは実験で得られた特徴的な挙動を再現したことを意味する。マレイン酸系高分子電解質の特徴的な粘度挙動は、静電的な反発力と水素結合による引力のバランスによる結果である。