

専攻		学籍番号		指導教官氏名	
申請者氏名	川口 正剛				

論文要旨

論文題目	Dissociation Properties of Polyelectrolytes with High Charge Density
------	--

(要旨 1,200字以内)

高分子電解質は、高分子と電解質の両方の性質を兼ね備えているが、両者の相乗効果によって個々の性質以上に特異な溶液挙動を示すことが知られている。これは、高分子鎖上に密に存在する電荷の作る高い静電場に原因がある。主鎖の1つおきに解離基を有する高分子ビニル弱酸であるポリアクリル酸やポリメタクリル酸については、これまで膨大な研究がなされている。これに対して本研究で取り扱うポリフマル酸やその立体異性体であるポリマレイン酸は、ポリアクリル酸に比べ2倍の電荷密度を有し興味ある試料であるにも拘らず、その合成の困難性から殆ど研究がなされていない。

本論文では、系統的に高分子鎖上の電荷分布や電荷密度の違いがその解離挙動にどのような影響を及ぼすのかを、モデル高分子電解質を合成し、その電位差滴定、極限粘度、分光學、活量、電気伝導度を測定し、詳細な解析と理論計算を行うことによって解明したものである。

第1章では、序論として本研究の目的と背景ならびに本論文の各章の概略を述べている。

第2章では、ポリフマル酸を、フマル酸ジ-tert-ブチルおよびフマル酸ジ-トリメチルシリルから合成する方法とその熱的性質および予備的な滴定曲線を述べている。

第3章では、ポリフマル酸およびポリマレイン酸の種々の添加塩濃度での電位差滴定と、種々の解離度での極限粘度と詳細な解析結果を述べている。ポリフマル酸およびポリマレイン酸はいずれも半中和点付近で見かけ上2段解離し、さらにポリマレイン酸の方がポリフマル酸よりも

より明確に2段解離することを示している。また、棒モデルではまったく表すことができず、近距離の相互作用を取り入れる必要があることを述べている。

第4章では、種々の条件下でのイソブチレンマレイン酸交互共重合体の電位差滴定と極限粘度の測定結果の詳細が示されている。イソブチレンマレイン酸交互共重合体は、明らかに半中和点で見かけ上2段解離する。滴定曲線は、1次元の格子モデルを用いて解離基近傍の誘電率や水素結合の効果を取り入れて定量的に表されており、見かけ上の2段解離は強い近距離の相互作用によるものであることが結論されている。

第5章では、ポリフマル酸とポリマレイン酸の解離挙動を、1次元格子モデルによって検討を行っている。試された因子は、近距離の相互作用の範囲、コンフィギュレーションの違い、水素結合、誘電率の効果である。

第6章では、ポリイタコン酸について電位差滴定、極限粘度の測定結果が詳細に示されている。滴定曲線は、1次元格子モデルによって定量的に表されている。

第7章では、種々の条件下でのイソブチレンマレイン酸交互共重合体の紫外および赤外吸収スペクトルが示されている。解離した基と未解離基の間には水素結合が存在することが証明されている。また結果は、電位差滴定、モデル計算と比較されている。

第8章では、種々の条件下でのポリフマル酸とポリマレイン酸の紫外、赤外吸収スペクトルが示され、コンフィギュレーションと水素結合との関係、および解離挙動との関係が明らかにされている。

第9章では、ポリマレイン酸、イソブチレンマレイン酸交互共重合体のナトリウムの活量、電気伝導度が測定され、ポリアクリル酸、および従来の理論と比較検討が行われている。