

論文内容の要旨

博士論文題目： π 共役高分子の物理吸着挙動の解明と吸着構造の同定
氏名：中尾 亜矢子

高分子物理吸着の研究は、1953年 Frish, Simha, Eirich が表面近傍でランダムコイル構造の形態が変化すると理論予測が契機となっている。しかしながら分子論的観点による検証実験は極めて困難で、未解明の課題が数多く残されていた。本博士論文では、可視発光性ジ-*n*-オクチルポリフルオレン(PF8)を半屈曲性高分子のモデルとして取り上げ、PF8の物理吸着現象の全体像を把握し、PF8の吸着構造の同定を目的とし、以下の知見を得た。

1. 発光性高分子を用いた物理吸着量手法と測定手法の確立

近年二つの異なる形状の物体間に働く長距離引力 van der Waals 相互作用が注目され、sub- μm サイズの剛体球や高分子鎖間では r^{-2} の距離依存性の引力が働くとの理論が知られていた。van der Waals 力は普遍的に存在する力であり、液体中の電氣的に中性の物質間相互作用において非常に重要な駆動力となる。そこで電氣的に中性の PF8 と真球状シリカを van der Waals 相互作用により物理吸着させ、高分子の物理吸着現象の全体像を把握した。PF8 吸着量の時間依存性と濃度依存性、分散溶媒依存性などの測定解析から、約 3 時間の液相吸着時間で吸着飽和状態に達した。吸着 PF8 量の PF8 初濃度依存性を Langmuir 吸着等温式から解析を試みたが不一致であった。高分子鎖が吸着した時には必ず鎖の形態変化を伴うこと、吸着後には高分子鎖同士が互いに強く相互作用しているためと考えた。一方、液相物理吸着により得たシリカコア/PF8 シェル複合体の蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトル解析から、物理吸着 PF8 の β 相分率が既報告に比べ大きく増大し、56%にも達することを見いだした。

2. 高分子物理吸着現象における高分子らしさとは

高分子吸着現象では、鎖状高分子固有の動的な構造ゆらぎのため、低分子とは吸着挙動が大きく異なることが予想されるにもかかわらず、高分子と低分子の物理吸着の相違についてこれまで明確に議論されてこなかった。そこで、物理吸着量や物理吸着構造の PF8 分子量依存性の実験と解析から、高分子性が発現する分子量範囲を特定した。すなわち、ある分子量範囲以下では高分子物理吸着では見られない物理吸着挙動を示した。幅広い分子量分布を持つ PF8 を用いた物理吸着実験から、高分子量 PF8 が低分子量 PF8 よりも優先吸着されることを始めて明らかにした。これまでこのような系統的な研究例は皆無であった。

本知見から、PF8 のみならず種々の π 共役高分子や屈曲性高分子、剛直高分子の物理吸着挙動にも適用できる可能性があり、高分子化学、材料科学、化学などの工学関連分野で学術的に大きな意義を持つとともに、高分子とシリカの複合材料の簡便創成に向けた設計指針への波及効果が期待できる。

(論文審査結果の要旨)

高分子物理吸着の研究は、1953年 Frish, Simha, Eirich が表面近傍でランダムコイル構造の形態が変化すると理論予測を契機に始まった。しかしながら分子論的観点に基づく検証実験は極めて困難で未解明の課題が数多く残されていた。本博士論文では、可視発光性ジ-*n*-オクチルポリフルオレン(PF8)を用いて、PF8の物理吸着現象の全体像を把握し、PF8の吸着構造の同定を目的とし、以下の知見を得た。

1. 発光性高分子を用いた物理吸着量手法と測定手法の確立

近年二つの異なる形状の物体間に働く長距離の引力的 van der Waals 相互作用が注目され、sub- μm サイズの剛体球や高分子鎖間では r^{-2} の距離依存性との理論が知られていた。van der Waals 力は普遍的に存在する力であるため、液体中に存在する中性物質間の引力的相互作用において非常に重要な力となる。そこで電気的に中性の PF8 と真球状シリカを van der Waals 相互作用により物理吸着させ、高分子の物理吸着現象の全体像を把握した。PF8 吸着量の時間依存性と濃度依存性、分散溶媒依存性などから、約 3 時間の液相吸着時間で吸着飽和状態に達した。吸着量の PF8 濃度依存性を Langmuir 吸着等温式より解析を試みたが不一致であった。高分子鎖の吸着時には、必ず鎖の形態変化を伴うこと、吸着後に高分子鎖同士が互いに強く相互作用しているためと考えた。さらに、物理吸着により得たシリカコア/PF8 シェル複合体の蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトル解析から、物理吸着 PF8 の β 相分率が 56% に達することを明らかにした。

2. 高分子物理吸着現象における高分子らしさとは

高分子吸着現象では、鎖状高分子固有の動的な構造ゆらぎのため、低分子とは吸着挙動が大きく異なると予想されるにもかかわらず、高分子と低分子の物理吸着の相違についてこれまで明確に議論されてこなかった。そこで、物理吸着量や物理吸着構造の PF8 分子量依存性から、高分子性が発現する分子量範囲を特定した。すなわち、ある分子量範囲以下では高分子物理吸着では得られない物理吸着挙動を示した。幅広い分子量分布を持つ PF8 の物理吸着実験から、高分子量 PF8 が低分子量 PF8 より優先吸着されることを始めて明らかにした。これまでこのような系統的な研究例は皆無であった。

本知見は、PF8 のみならず種々の π 共役高分子にも適用できる可能性があり、高分子化学、材料科学、化学などの工学関連分野で学術的に大きな意義を持つとともに、高効率発光性高分子とシリカの複合材料の簡便創成にむけた設計指針への波及効果が期待できる。よって審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認め、審査結果を合格と判定した。