

Title	側鎖を有するらせん状高分子の凝集構造
Author(s)	小林, 紀智
Citation	
Issue Date	2003-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3014
Rights	
Description	Supervisor:佐々木 伸太郎, 材料科学研究科, 修士

【緒言】 一般に、剛直な主鎖に柔軟い側鎖が付加したらせん状高分子は、側鎖長が短い場合には六方格子を形成し、一方、長い場合には側鎖同士が凝集し層構造を形成する。中間の側鎖長の系では、正方格子やサイズの大きい六方格子が現れることがあるが、その凝集構造および形成原理については明らかではない。

本研究では、脂肪族ポリアセチレンエステルである poly(*n*-alkyl propiolate) (PAm, *m* は側鎖アルキル基の炭素数)¹⁾および主鎖が剛直な α -helix を形成する poly(γ -benzyl L-glutamate-co- γ -dodecyl L-glutamate) (PDLGx, *x* はドデシル基のモル分率/%)²⁾の構造を X 線回折法により調べた。

中間構造の一種であるカラムナー構造について linked-atom Rietveld 法による回折曲線のシミュレーション法を開発し、解析に適用した。

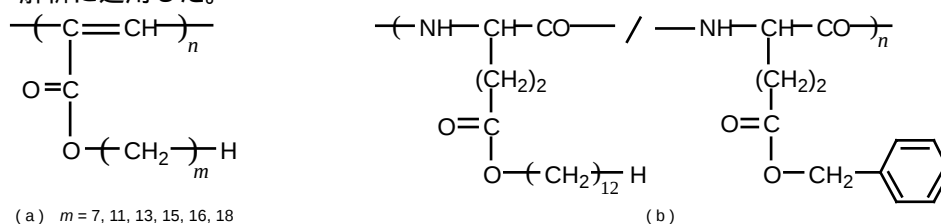


Chart 1. Chemical structures of poly(*n*-alkyl propiolate)s (a) and poly(γ -benzyl L-glutamate-co- γ -dodecyl L-glutamate) (b).

【実験方法】 Rh 錯体触媒を用いて合成された *cis*-PAm の試料は、田畑昌祥氏 (北海道大学大学院工学研究科) により提供された。PDLGx は、poly(γ -benzyl L-glutamate)を原料としエステル交換反応を数回行うことにより合成した。

XRD 測定には平板イメージングプレートを装備した高速二次元 X 線散乱測定装置(R-Axis IIc, リガク社製)を用いた。PDLGx は溶液よりマイカ基板上で製膜し、AFM (NanoScope III, Digital Instruments 社製および JSPM-4210, JEOL 社製)により観察した。

【結果および考察】 1. PAm 系。XRD 測定結果より $m = 7\sim 13$ ではカラムナー六方相、 $m = 15$ では層構造であることが分かった。回折シミュレーションおよびコンホメーションエネルギー計算により、11 残基で 4 回転する $s(11/4)$ らせん構造であることが分かった。この構造はすき間が多く、低密度で気体透過性との関連が示唆される(図 1)。

2. PDLGx 系。配向試料の XRD 測定結果より、室温では分子が 2 本通る大きな六方格子であることを確認した。AFM 観察により分子構造および結晶構造に関する知見を得ることはできなかった。回折シミュレーションにより、PDLGx は、2 本の分子鎖が 3 回軸上には存在していないことが示唆された。温度上昇に伴ってゆるやかに大きな六方格子から小さな 1 本鎖六方格子に変化し、見かけ上、面間隔が減少する挙動が見られた(図 2)。

【参考文献】 1) M.Tabata, Y. Sadahiro, Y. Nozaki, Y. Inaba, and K. Yokota, *Macromolecules* **29**, 6673 (1996). 2) J. Watanabe, H. Ono, I. Uematsu, and A. Abe, *Macromolecules* **18**, 2141 (1985).

【KEY WORDS】 poly(*n*-alkyl propiolate), poly(γ -*n*-alkyl L-glutamate), XRD, AFM, *cis-transoid*, columnar structure, layered structure, α -helix, coiled coil, hexagonal lattice, linked-atom Rietveld method.

Copyright : (C) 2003 by Noritomo Kobayashi

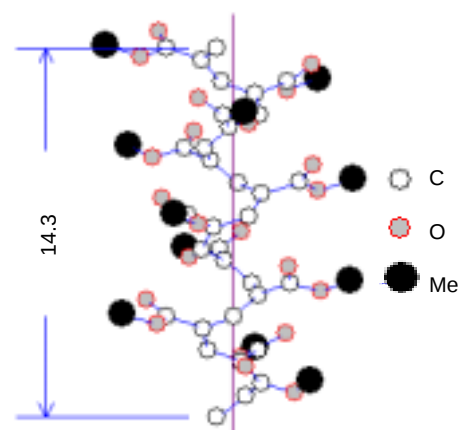


Fig. 1. Helical model of PA1.

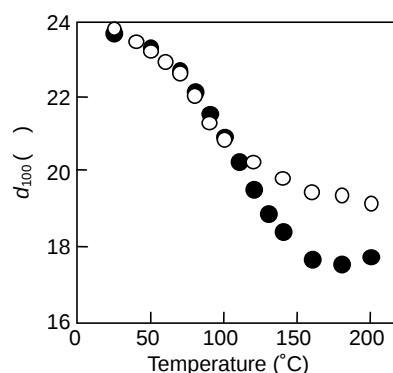


Fig. 2. Variation of d_{100} spacing for PDLG83 (○) and PDLG35 (●) on heating.