OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Solution Properties of Polymacromonomers Consisting of Polystyrene
Author(s)	Terao, Ken
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155179
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

氏名	寺尾憲（てらおけん）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 14426 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Solution Properties of Polymacromonomers Consisting of Polystyrene （ポリスチレンからなるポリマクロモノマーの溶液物性）
論文審査委員	（主査） 教授 則末 尚志 （副査） 教授 足立桂一郎　教授 田代 孝二　助教授 佐藤 尚弘

論文内容の要旨

高分子の片末端に重合性反応基を導入したマクロモノマーを単独重合して合成されるポリマクロモノマーは非常に高密度の分岐構造を持つ新しい櫛型高分子である。最近，二，三のグループはこの種の高分子の良溶媒中における溶液物性を測定し，みみず鎖モデルを用いてデータの解析を行った。その結果，鎖の堅さをあらわすKuhnの統計セグメント長λ^{-1}が通常の屈曲性高分子に比べて非常に大きい，つまりその高分子が比較的剛直な鎖として振舞う事が示された。しかし，z-平均自乗回転半径$\langle S^2\rangle_z$と固有粘度〔η〕は首尾一貫したモデルで説明できなかった。また溶媒によってポリマクロモノマーの形態がどのように変化するかは知られていない。

本研究では主鎖，側鎖共にスチレンからなるポリマクロモノマーを合成，分別し側鎖重合度がそれぞれ15（F15）と33（F33）の2種の試料を調製した。F15には重量平均分子量M_wが5千から600万（主鎖重合度Nで3から4000）の15試料，F33にはM_wが5万から1千万（Nで15から3000）の14試料をそれぞれ用いた。トルエン（15℃）及びシクロヘキサン（30～45℃）溶液について静的光散乱測定と粘度測定を行い，第2ビリアル係数A_2，$\langle S^2\rangle_z$及び〔η〕をM_wの関数として決定した。A_2のデータよりトルエンはこれらの高分子の良溶媒，シクロヘキサンはシータ溶媒である事がわかった。シクロヘキサン溶液のシータ温度はF15，F33ともに直鎖ポリスチレンに対する34.5℃と等しかった。

シータ点における$\langle S^2\rangle_z$の分子量依存性をみみず鎖モデルで解析した結果，F33のλ^{-1}は22nmであり，F15の9.5nmより約2倍大きく，直鎖ポリスチレン（2nm）と比べると1桁大きい事がわかった。これは，シータ状態においても側鎖－側鎖間或いは主鎖－側鎖間の反発力が存在し，主鎖のコンホメーションへの影響は側鎖の重合度の増加と共に増加する事を示す。一方，シータ温度以外のシクロヘキサン中及びトルエン中における$\langle S^2\rangle_z$には高分子量領域で排除体積効果が観測された。このためこれらのデータの解析には同効果に対する準二定数理論を用いた。シクロヘキサン中のλ^{-1}は温度の上昇と共に緩やかに上昇した。さらにトルエン中ではそれらよりもかなり大きい（F15で16nm，F33で36nm）値をもつことがわかった。これらは上記の反発力の増大がポリマクロモノマーの主鎖を堅くすることを示す。

一方シクロヘキサン中34.5℃及びトルエン中15℃での〔η〕のデータは末端効果を考慮したみみず鎖モデルでF15，F33共に$\langle S^2\rangle_z$と矛盾なく説明できた。これらの事からみみず鎖がこの高分子の溶液物性を記述するのに非常に良いモデルである事が示された。シクロヘキサン中での流体力学的直径dは側鎖と同じ重合度を持つ直鎖ポリスチレン

の平均自乗末端間距離の2倍にほぼ等しかった。また，トルエン中でのdはシクロヘキサン中でのそれに比べて大きくなる事もわかった。この事より側鎖間の反発力の増大はポリマクロモノマーの主鎖を堅くするだけではなく，側鎖自身も膨張させる事が明らかにされた。

論文審査の結果の要旨

寺尾憲君は，ポリスチレンから成るポリマクロモノマー（高分岐密度の規則櫛型高分子）を合成し，広範な分子量範囲にわたる精密な光散乱，粘度測定とデータ解析によって，この種の櫛型高分子の溶液中における構造，屈曲性，分子内相互作用に及ぼす側鎖長の影響，溶媒の影響について新たな，重要な知見を得た。よって彼の研究は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。