



Title	SECOND AND THIRD VIRIAL COEFFICIENTS FOR LINEAR FLEXIBLE POLYMERS
Author(s)	Nakamura, Yo
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/27674
rights	Reproduced with permission from Yo Nakamura, Takashi Norisuye, and Akio Teramoto. Macromolecules 24 (17), 4904-4908. https://doi.org/10.1021/ma00017a029 Copyright. Copyright 1991 American Chemical Society.
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	なかむら しょう
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 10137 号
学位授与年月日	平成 4 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 高分子学専攻
学 位 論 文 名	Second and Third Virial Coefficients for Linear Flexible Polymers (線状屈曲性高分子の第 2 および第 3 ビリアル係数)
論文審査委員	(主査) 教 授 寺本 明夫 (副査) 教 授 小高 忠男 教 授 小林 雅通 助教授 足立桂一郎 助教授 則末 尚志

論 文 内 容 の 要 旨

線状屈曲性高分子溶液に対する多くの実験事実は、2 体セグメント間相互作用のみを考慮した二定数理論によって説明されてきた。しかしながら、最近二定数理論によって表すことのできないいくつかの実験結果が報告され、3 体セグメント間相互作用に関する知見の必要性が生じてきた。そこで、本研究ではそれぞれ 2 分子間および 3 分子間の相互作用を反映する第 2 ビリアル係数 A_2 および第 3 ビリアル係数 A_3 を系統的に研究した。実際には、良溶媒系としてポリスチレン (PS) - ベンゼン (B) 溶液、ポリイソブチレン (PIB) - シクロヘキサノ (CH) 溶液、および貧溶媒系として PS - CH 溶液、PS - トランスデカリン (TD) 溶液を選び、光散乱測定により A_2 、 A_3 を重量平均分子量 M_w および温度の関数として決定した。本研究の結果、考察を以下にまとめる。

1. PS-B 系および PIB-CH 系において $M_w \geq 10^5$ で A_3 が $M_w^{0.6}$ に比例した。 $A_3 / A_2^2 M_w$ で定義される還元第 3 ビリアル係数の回転半径膨張因子 α_s の 3 乗に対するプロットはほぼ一本の曲線に重った。また、 $\alpha_s^3 > 2$ で g は α_s^3 とともに増加した。これらの A_3 及び g の挙動は二定数理論による予想と一致した。しかしながら、 $\alpha_s^3 < 2$ で g の実験値は α_s^3 によらず一定で、これは α_s^3 が 1 の極限で g が 0 に近づくという二定数理論の予想と矛盾した。
2. PS-CH 溶液および PS-TD 溶液において、 A_3 は $A_2 = 0$ となる θ 温度で正の値を示した。これは θ 温度近傍で三体のセグメント間相互作用が無視できない事を示す。つまり、この温度領域で二定数理論が成立しない。 A_3 は温度に依存し、 θ 温度近傍で極小値をとった。温度依存性は分子量が低くなるに従って弱くなった。
3. PS-CH 系において、 $M_w \sim 5 \times 10^4$ 以上で θ 温度は一定であり、これ以下に分子量を下げると

θ 温度は低くなった。一方、PS-TD系では、 M_w が 4×10^5 以下で分子量が低くなるに従って θ 温度は高くなった。PS-CH系の挙動は3体セグメント間相互作用を含む Orofino-Flory (OF) 理論の予想と一致し、PS-TD系の挙動は同相互作用を含む一次摂動理論の予想と一致する。言い換えれば、両系のデータを矛盾なく説明できる理論はない。

4. OF理論と一次摂動理論の不一致について理論的に考察した。その結果、前者の理論において用いられている鎖の結合性を無視した近似が不一致の原因である事がわかった。従ってOF理論による実験結果の解釈は意味が無い。

論文審査の結果の要旨

高分子の第2ビリアル係数 A_2 と第3ビリアル係数 A_3 はその溶液物性の分子論的解明に欠かせぬ知見を与える。前者については過去膨大な数の実験的研究が行われたが、後者については、極めて高精度の浸透圧又は光散乱測定が要求されるため、正確なデータは報告されていなかった。中村君は良溶媒及び貧溶媒中における代表的屈曲性高分子、ポリスチレンとポリイソブチレン、について精密な光散乱測定を行い、 A_2 と A_3 の分離決定法を確立するとともに広範で信頼度の高い A_3 データを初めて得た。彼は、得られたデータを用いて現在の高分子溶液理論の基礎仮定を新たな観点から検討した。

その結果、中村君は良溶媒系における二定数理論が充分長い鎖にのみ成立する漸近理論であることを実証し、 θ 温度では、 A_3 が正であることから、三体セグメント相互作用が無視できないこと、すなわち二定数理論が θ 点近傍で成立しないこと、を初めて明確にした。さらに彼は同相互作用を考慮した既存の理論が不完全かあるいは誤りであることも示した。

以上述べた中村君の研究は高分子実験学及び高分子物理学に重要な寄与をしたものであり、同君の論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。