Osaka University Knowledge Archive

Title	非常に広い分子量範囲に渡るポリスチレンの稀薄溶液
Author(s)	宮木, 義行
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32726
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【11】

氏名・(本籍)	宮木義行
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 5193 号
学位授与の日付	昭和56年3月25日
学位授与の要件	理学研究科 高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**非常に広い分子量範囲に渡るポリスチレンの稀薄溶液**
論文審査委員	(主査) 教授 藤田 博
	(副査) 教授 小高 忠男 助教授 寺本 明夫 講師 大沼 宏

論文内容の要旨

稀薄溶液中の高分子鎖の平均二乗慣性半径 $\langle S^2 \rangle$，第2ビリアル係数 A_2，及び極限粘度 $[\eta]$ の分子量依存性を実験から決定する事は，現在なお，高分子溶液の研究において重要な問題である。過去約30年間，種々の高分子ー溶媒系について多くの実験が行われたが，それらのほとんどは $10^7 g mol^{-1}$ 以下の分子量に限られている。最近，重合技術が進歩し，分子量数千万 $g mol^{-1}$ の polystyrene や poly-(methyl methacrylate) が得られるようになった事により，$10^7 g mol^{-1}$ を超えるような "超高分子量" 領域の研究が可能となった。

本論文は，分子量数千から数千万 $g mol^{-1}$ に及ぶ polystyrene の稀薄溶液に関する研究を述べたもので，その目的は，(1)非 θ 溶媒中における直鎖状屈曲性高分子の $\langle S^2 \rangle$，A_2，及び $[\eta]$ の分子量が大きな極限での漸近的分子量依存性，及び(2)これら3つの量に対する二定数理論の妥当性と言う2つの問題を解決する為に，正確で広範囲な実験データを得る事である。本論文は4つの章から成っている。

第一章は緒言であり，本研究の目的とその内容についての概略を述べた。

第二章では，実験の方法について述べた。分子量分布の狭い高分子量試料を分別沈澱によって得，benzene中25℃と cyclohexane中 θ 点の上下の温度において光散乱測定と粘度測定を行った。

第三章は実験の結果と考察である。光散乱測定から試料の平均分子量，$\langle S^2 \rangle$，及び A_2，又，粘度測定からずり速度ゼロにおける $[\eta]$ を求めた。得られたデータから，benzene中25℃と cyclohexane中 θ 温度以上で，分子量Mの大きな領域において，$\langle S^2 \rangle \propto M^{1.19\pm0.01}$ 及び $A_2 \propto M^{-0.20}$ が成り立ち，屈曲性高分子の "5乗則" 理論によく合う事が明らかとなった。一方，$[\eta]$ は benzene中25℃で $M^{0.75\pm0.01}$

に比例するが，cyclohexane中では分子量 10^7 g mol^{-1}以上の領域においても[η]の指数はbenzene中の値よりかなり小さい事が分かった。cyclohexane中θ点以下では，温度を下げた時系まり状の分子鎖が急激に収縮する現象は見られなかった。

第四章では，$\langle S^2 \rangle$，A_2，及び[η]について二定数理論の検討を行った。異なった溶媒，温度における$\langle S^2 \rangle$とA_2及び貧溶媒中異なった温度における[η]は二定数理論により記述できるが，異なった溶媒における[η]を記述するには別のパラメータが必要である事が分かった。

論文の審査結果の要旨

本研究は，分子量が数千から6千万におよぶ数多くのポリスチレン試料について，ベンゼン，シクロヘキサン，メチルエチルケトンを溶媒として，精密な光散乱および粘度測定を行い，高分子溶液論において，なお議論の多い次の二つの問題の解決をえようとしたものである。その問題とは，(i)高分子鎖の拡り$\langle S^2 \rangle^{1/2}$，極限粘度[$\eta$]，第二ビリアル係数$A_2$の分子量依存性の漸近挙動（分子量が非常に大きい領域における），(ii)これらの量に対する二定数理論の妥当性である。

分子量が1千万をこえる領域，いわゆる超高分子量領域での実験は極く最近可能になったものであり，またこの領域では上記の諸量の測定は非常に難しくなる。本研究ではこの困難を克服するため実験に多大の工夫がこらされ，注意が払われている。その結果，超高分子量域ではじめて信頼度の高くしかも組織的なデータがえられた。また，光散乱測定から数平均およびz平均分子量が求めうるという古くからの理論的予想がはじめて実証された。

これらのデータにもとづいて，$\langle S^2 \rangle$，A_2の分子量依存性の漸近挙動については，従来の理論的予想が正しいこと，しかし[η]のそれについてはそうでないことがはっきり示された。また，二定数理論は$\langle S^2 \rangle$，A_2については正しいが，[η]については成り立たないことも実証された。この最後の結論は高分子溶液論に大きな意義をもつものである。

宮木君の研究は，実験の確さ，量の多さにおいて群を抜き，またその結果は高分子学に少からぬ寄与をなした。従って，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。