Osaka University Knowledge Archive

Title	異種高分子と溶媒から成る三成分系の相平衡
Author(s)	童, 真
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35956
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

【19】

氏名・(本籍)	童(とん)　真(ぜん)
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	第　8067　号
学位授与の日付	昭和63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	**異種高分子と溶媒から成る三成分系の相平衡**
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　則末　尚志

論文内容の要旨

2つの異種高分子と溶媒から成る三成分溶液における相平衡挙動は，高分子間の相溶性と高分子成分に対する溶媒の親和力により，大きく変化する。本研究では，この様な相平衡現象を定量的に記述する方法の確立を目的とし，熱力学量の測定及び相分離実験を行った。取り扱った三成分系は，ポリスチレン（PS）＋ポリイソプレン（PIP）＋シクロヘキサンン（CH），PS＋ポリイソブチレン（PIB）＋CH，PS＋PIB＋ベンゼン（B）である。いずれの系でも，高分子対は非相溶で，溶媒は一方の高分子に対しては良溶媒，他方の高分子に対しては貧溶媒である。

まず，三成分高分子溶液に対するGibbs自由エネルギーΔGの新しい表現方法を検討した。それによって，溶媒の化学ポテンシャルで定義した相互作用函数χに次式を導いた。

$$\chi = \xi_1^2 \chi_{11}^b(\phi_1) + \xi_2^2 \chi_{22}^b(\phi_2) + 2\xi_1\xi_2\chi_{12}^t(\phi_1, \phi_2)$$

ここで，ξ_iとϕ_iはそれぞれ，高分子混合物中及び溶液中の高分子成分iの体積分率である。相互作用函数χ_{ii}^b，χ_{12}^tは溶液中の高分子成分i－i，1－2間の相互作用を表す。

次に，二成分溶液PS＋CH，PIP＋CH，PIB＋CH，PS＋B，PIB＋Bについて，光散乱，または浸透圧測定を行い，χ_{ii}^bを溶液の温度，濃度の函数として決定した。χ_{ii}^bは濃度増加につれ，下に凸の曲線に従って増大すること，高分子に対する溶媒の親和力を反映して，貧溶媒系のχ_{ii}^bの値が良溶媒系のそれより大きいことを見出した。PS＋CH系について，従来の考えと違い，χ_{ii}^bは高濃度領域でも分子量に依存することが分かった。このχ_{ii}^bを用いて，PS＋CH系の相平衡現象を定量的に表すことができた。

光散乱法により，PS＋PIP＋CH，PS＋PIB＋CH，PS＋PIB＋B溶液に対して求めた

$\chi_{12}{}^{t}$は，次の特徴を示した。$\chi_{12}{}^{t}$は溶液の濃度と高分子混合物の組成及び温度の函数で，二成分系の$\chi_{ii}{}^{b}$と同オーダの値を持つ。同じ高分子対に対しても，溶媒が違うと$\chi_{12}{}^{t}$は変化する。即ち，$\chi_{12}{}^{t}$は高分子間の非相溶性のみならず，高分子に対する溶媒の親和力も反映する。また，$\chi_{12}{}^{t}$は一般に分子量に依存する。

上記の$\chi_{12}{}^{t}$の測定と同じＰＳ＋ＰＩＰ＋ＣＨ，ＰＳ＋ＰＩＢ＋ＣＨ，ＰＳ＋ＰＩＢ＋Ｂ三成分系に対して，曇点曲線と双交曲線を求めた。高分子対が非相溶であるため，これらの溶液は温度，高分子混合物の組成によらず，高濃度では，相分離した。一方，平衡にある二相の溶液組成は大きく異なり，連結線は高分子－貧溶媒系の軸方向に傾いた。これらの結果から，双交曲線の形は高分子成分間の非相溶性によって決定され，平衡にある二相の組成が各高分子成分に対する溶媒の親和力の差で大きく左右されると結論した。

最後に，実測から得たχの式を相平衡条件式に代入し，これらの三成分系の相図を計算した。計算結果は実験結果をほぼ定量的に記述した。従って，本研究で導いたχの表現方法はかなり広く適用できることが判明した。

論文の審査結果の要旨

一般に異種高分子はお互いに混り合わない，即ち非相溶である。またその溶液は多くの場合相分離し，複雑な相平衡挙動を示す。これに関し，Flory，Huggins以来多くの理論及び実験的研究が行われたが，いまだに相平衡挙動の定量的記述には成功していない。

童真君は，このような三成分系について，相互作用函数χを用いて熱力学函数及び相平衡条件を記述する新しい理論を発展させた。そして熱力学函数の測定から相互作用函数を求め，これを用いて相平衡挙動を予想する新しい解析法を提案した。この解析法の確立を目的として，童真君は以下の系について熱力学測定及び相平衡実験を行った。ポリスチレン（ＰＳ）＋ポリイソプレン（ＰＩＰ）＋シクロヘキサン（ＣＨ），ＰＳ＋ポリイソブチレン（ＰＩＢ）＋ＣＨ，ＰＳ＋ＰＩＢ＋ベンゼン（Ｂ）及び対応する二成分系ＰＳ＋ＣＨ，ＰＩＰ＋ＣＨ，ＰＩＢ＋ＣＨ，ＰＳ＋Ｂ，ＰＩＢ＋Ｂ。二成分系については光散乱または浸透圧測定を行い，χを決定した。ＰＳ＋ＣＨ系のχは高濃度でも分子量に依存し，この系の相平衡挙動を定量的に記述できる事を示した。次にＰＳ＋ＰＩＰ＋ＣＨ，ＰＳ＋ＰＩＰ＋Ｂ，ＰＳ＋ＰＩＢ＋ＣＨ溶液についての光散乱測定から，上記二成分系に関する知見も加え，相互作用函数χを決定した。また童真君は同じ三成分系について詳細な相図（曇点曲線，双交曲線）を決定した。その結果，いずれの系でも組成の如何によらず高濃度では組成の著しく異なる二相に分離した。これらの結果から一般に三成分系の双交曲線の形は非相溶性で決り，共存する二相の組成は溶媒の親和力に大きく左右されると結論した。これらの相図は，上述の相互作用函数を用いて，ほぼ定量的に記述できることを示した。このように童真君の研究は，複雑な三成分系の相挙動をはじめて定量的に解析した画期的なもので，この解析法は他の系についても適用が可能である。本研究は理学博士の学位論文として価値あるもると認める。