Osaka University Knowledge Archive

Title	DYNAMICS OF STAR SHAPED POLYMER CHAINS
Author(s)	吉田, 博次
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38033
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

【 4 】

氏　　名	吉　田　博　次（よし だ ひろ つぐ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　9969　号
学位授与年月日	平成 3 年 12 月 12 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	DYNAMICS OF STAR SHAPED POLYMER CHAINS （星型高分子鎖のダイナミックス）
論文審査委員	（主査） 教　授　小高　忠男 （副査） 教　授　小林　雅通　　教　授　寺本　明夫　　助教授　則末　尚志

論文内容の要旨

濃厚溶液および溶融物中における高分子鎖のダイナミックスは，鎖のトポロジカルな構造に強く依存する。本論文では星型高分子鎖のダイナミックスが調べられた。

希薄高分子量（M_2）4本腕星型ポリスチレン（PS）/低分子量（M_1）直鎖PSブレンドにおいて，$M_2 \gg M_1 > M_c$（M_cは特性分子量）のとき，高分子量星型鎖は，ローカルなジャンプ（constraint release機構）を素過程とするRouse–Ham型の緩和モードを示した。しかし，$M_2 \gg M_1$でない領域においては，constraint release機構による緩和時間がもはや腕鎖の収縮運動（path breathing）によるそれよりも十分早いものではなく，両機構の競合によって星型鎖は緩和することが示唆された。

星型高分子（6本腕星型（6S）シスポリイソプレン（PI））の誘電緩和が調べられ，以下のような特徴が明らかになった。腕の分子量M_pが$2M_e$（M_eはからみ合い点間分子量）より小さい6S–PIに対して，誘電損失ε''のピーク角周波数の逆数で定義される緩和時間τ_nは，同じM_pを持つ二またわかれの直鎖（BL）PI（主鎖に平行な双極子成分の向きが主鎖の中間で反転している）のτ_nと近かった。また，非からみ合い領域にあると考えられる，$M_p < M_e$である6S–PIのτ_nは，この6S–PIの腕に対応する通常の直鎖（L）PI（双極子の向きが反転していない）のτ_nとも近かった。これら$M_p < M_e$である6S–PIのτ_nに対する結果は，腕の長さが揃った星型鎖に対するRouse–Ham理論の予言と表面的には一致している。しかし，ε''曲線の形，つまり，緩和モード分布は，BL–PIおよびL–PIのそれよりも広かった。これは，用いられた6S–PIには腕の長さに分布があるためであると考えられる。$M_p \simeq 4M_e$では，6S–PIのτ_nは同じM_pを持つBL–PIのそれよりも長かった。また，6S–PIの緩和モード分布に関しては，分子量の増加と共に広くなる傾向が見られた。

高分子量成分の含率が大きいブレンドにおいては，一般に，低分子量成分の緩和は，その単分散系における緩和よりも遅くなる。二つの高分子量直鎖 PS/ 低分子量 4 本腕星型 PS（1：1）ブレンドの貯蔵弾性率および損失弾性率曲線から，低分子量成分の緩和の遅くなる程度は，分子量の高い星型鎖の方が大きいことが示唆された。また，高分子量 L–PI マトリックス中の 6 S–PI の ε'' 曲線からも，同様の挙動が見られた。これらの結果は， path breathing モードの緩和時間と constraint release と path breathing 両機構が緩和に寄与している星型鎖単分散系の緩和時間の比が，分子量の増加と共に大きくなることを示唆している。

希薄直鎖 / 星型鎖，希薄星型鎖 / 直鎖，および希薄直鎖 / 直鎖 PS ブレンドの結果を用いて，星型鎖単分散系における（仮想的な）constraint release 機構による緩和時間が見積られた。この緩和時間は星型鎖単分散系の実際の緩和時間と近かった。これは，星型鎖単分散系において constraint release 機構が重要であることを示している。

論文審査の結果の要旨

凝集系における高分子鎖のダイナミックスは分子鎖のからみ合いのため，長さの外にトポロジカルな構造に影響される。吉田君は枝別れ鎖のモデル系として 4 本腕および 6 本腕の単分散星型鎖を合成し，分子量の大きい単分散直鎖，あるいは枝別れ鎖をプローブとした系について力学緩和および誘電緩和現象を観測し，高分子凝集系に於てトポロジカルな相互作用に由来するからみ合い効果の本性を解明する新しい重要な知見を得た。従って，この研究論文は博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。