



Title	Excluded-Volume Effects in Star Polystyrene Solutions
Author(s)	奥本, 光廣
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42489
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	おくもとみつひろ 奥 本 光 廣
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 6 0 0 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 13 年 3 月 23 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	Excluded-Volume Effects in Star Polystyrene Solutions (星型ポリスチレン溶液における排除体積効果)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 則末 尚志 (副査) 教 授 足立桂一郎 助教授 佐藤 尚弘 助教授 四方 俊幸

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では4本腕および6本腕星型ポリスチレンのシクロヘンキサンおよびベンゼン溶液中における排除体積効果を詳細に検討した。アニオン重合法によって重合した高分子試料を分別し、両溶媒中における分別試料(分子量 4本腕: 9万~300万; 6本腕: 6万~300万)の平均自乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ 、第2ビリアル係数 A_2 、第3ビリアル係数 A_3 、固有粘度 $[\eta]$ を光散乱法および粘度測定法により決定した。これらの結果は直鎖ポリスチレンのデータと比較した。また、三体セグメント相互作用を考慮した $\langle S^2 \rangle$ の摂動計算を行い、排除体積の小さい領域での一次摂動理論と排除体積の大きい領域でのモンテカルロシミュレーション結果とを組合せ、回転半径膨張因子 α_s と貫入度関数 Ψ に対する内挿式を作成した。これらの内挿式と実験データを比較し、データ解析から以下の結果を得た。

高分子量試料に対する A_2 が0となるシータ点は4本腕および6本腕星型ポリスチレンとも直鎖ポリスチレンと同じくシクロヘキサン中で34.5°Cとなったが、低分子量試料においては34.5°Cでの A_2 が正の値となった。同溶媒中における直鎖ポリスチレンの $\langle S^2 \rangle$ に対する星型ポリスチレンの $\langle S^2 \rangle$ の比は、0.63 (4本腕)、0.49 (6本腕) となり、4本腕に対してはガウス鎖に対する理論値0.625に非常に近いが、6本腕に対しては約10%大きくなった。 $[\eta]$ に対する同様の比は、4本腕および6本腕とも Zimm-Kilb 理論値よりも約10%小さかった。三種のポリスチレンに対する θ 点での A_3 は約 $4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^6 \text{ molg}^{-3}$ となり、その値から三体クラスター積分 β_3 に対して $4.5 \times 10^{-46} \text{ cm}^6 \text{ molg}^{-3}$ を得た。この β_3 を用いて A_2 と $\langle S^2 \rangle$ における三体相互作用の影響を調べた。その結果、同相互作用は4本腕では無視できること、並びに6本腕に関しては分子量が50万以下の試料に対して、実験的に見出したように、 A_2 が正になることと $\langle S^2 \rangle$ が11%増加することが導かれたが、これらは、高分子量試料に対する α_s^2 、 α_s^3 (粘度膨張因了)、そして Ψ を二定数理論で取り扱うのにほとんど影響がないと結論付けた。 α_s^2 および α_s^3 対排除体積パラメータ z の関係は、基本的に直鎖ポリスチレンに対する結果と一致した。一方、異なる腕の本数の星型高分子に対する Ψ は著しく異なった。本研究で作成した内挿式は三種の高分子に対する α_s^2 と Ψ の z 依存性をほぼ定量的に説明した。

良溶媒のベンゼン中における直鎖、4本腕、6本腕星型ポリスチレンの $\langle S^2 \rangle$ 、 A_2 、 A_3 、 $[\eta]$ は同一分子量において腕の本数が増加するに従って小さくなった。これは分子構造の違いを反映したものである。三高分子に対する α_s^2 対 z の関係は作成した内挿式によって z の広い範囲で説明できた。他方、直鎖ポリスチレンと星型ポリスチレンに対する α_s^3 対 z の関係は、シクロヘキサン溶液とは異なり、幾分異なることが見出された。星型鎖に対する Ψ は、分子量あるいは α_s^2 が増加するにつれて減少し、モンテカルロシミュレーションに対する値に近づいた。ただし、内挿式

は高分子量の領域における実験値の緩やかな減少は説明せず、 A_2 への堅さの効果を考慮する必要性を示唆した。

論文審査の結果の要旨

広い分子量範囲にわたり、分子量分布がきわめて狭い4本腕及び6本腕星型ポリスチレン試料を合成・調製し、シータ溶媒と良溶媒中におけるそれらの希薄溶液物性への排除体積効果を精密な実験と理論的解析により詳細に検討した。本研究は、分子内及び分子間排除体積効果が理論によってほぼ定量的に説明できることを初めて見出したものであり、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。