

氏 名	さわ たり のぶ お 猿 渡 伸 生
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3668 号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	DYNAMIC LIGHT SCATTERING BY OLIGOMERS AND POLYMERS IN DILUTE SOLUTION (希薄溶液中のオリゴマーと高分子の動的光散乱)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 崎 武 尚      教 授 伊 藤 紳 三 郎      教 授 梶 慶 輔

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、主に動的光散乱 (DLS) 法によって得られた数種類の典型的な屈曲性高分子の定常輸送係数ならびに動的物理量に関する結果を新しい高分子溶液学の枠組で解析し、それらの物性量と高分子鎖の局所形態および固さとの関係を解明したもので、6章からなっている。

第1章は序論であり、従来の溶液物性研究に用いられてきた高分子鎖モデルとそれに基づいて得られる分子レベル情報を概観したあと、本研究で用いるらせんみみず (HW) 高分子鎖モデルに基づく精微特性解析の手法の特徴ならびにそれによって得られる分子レベル情報について述べた上で、本研究の目的と位置づけを明らかにするとともに本論文の構成について述べている。

第2章では、イソタクチックポリメタクリル酸メチル (i-PMMA) とそのオリゴマー試料について、アセトニトリル中  $\Theta$  温度における並進拡散係数  $D (=D_{\Theta})$  を DLS 法により、また固有粘度  $[\eta] (= [\eta]_{\Theta})$  を粘度測定により決定している。得られた  $D_{\Theta}$  および  $[\eta]_{\Theta}$  を HW 鎖理論に基づいて解析し、i-PMMA の  $D_{\Theta}$  および  $[\eta]_{\Theta}$  の分子量依存性が同理論によって良く説明できることを明らかにしている。さらに、i-PMMA について得られた  $D_{\Theta}$  および  $[\eta]_{\Theta}$  の結果を既に研究されているアタクチック (a-) PMMA の結果と比較し、立体規則度が異なる2種類の PMMA 鎖は固さと局所形態が大きく異なることを明らかにしている。

第3章では、a-PMMA とそのオリゴマー試料、および前章の研究に用いた i-PMMA とそのオリゴマー試料について、アセトン中  $25.0^{\circ}\text{C}$  における  $D$  を DLS 法により決定し、 $D$  から決定される有効流体力学的半径  $R_H$  に対する排除体積効果を表す流力半径膨張因子  $\alpha_H$  を評価している。上記の新しい高分子溶液学の枠組では高分子の種類や溶媒条件によらず全ての膨張因子が修正排除体積パラメータ  $\bar{v}$  のみの関数となるという準二定数理論が提唱されているが、立体規則度の異なる2種類の PMMA の  $\alpha_H$  が、既に研究されているアタクチックポリスチレン (a-PS) およびポリイソブチレンとともにこの準二定数理論で説明可能なことを明らかにしている。

第4章では、ポリジメチルシロキサン (PDMS) とそのオリゴマー試料について、トルエン中  $25.0^{\circ}\text{C}$  における  $D$  を DLS 法により、また  $[\eta]$  を粘度測定により決定している。得られた実験結果に基づき、 $D$  からは  $\alpha_H$  を、また  $[\eta]$  から決定される有効流体力学的体積に対する排除体積効果を表す粘度半径膨張因子  $\alpha_{\eta}$  を評価している。前章で検討した高分子と同様、PDMS の  $\alpha_H$  ならびに  $\alpha_{\eta}$  も準二定数理論で説明可能なことを明らかにしている。

第5章では、Fabry-Perot 干渉計を用いた周波数ドメインにおける異方性 DLS 法により、2章で使用した i-PMMA とそのオリゴマー試料について、アセトニトリル中  $\Theta$  温度における異方性散乱光強度スペクトル  $J_T$  を決定している。すでに研究されている a-PS や a-PMMA の場合と同様、 $J_T$  が溶媒や重合度によらず単一ローレンツ関数で近似できること、また  $J_T$  の半値半幅の逆数として定義される局所分極率テンソルの配向緩和時間  $\tau_T$  重合度の増加とともに単調増加し一定値へ漸近することを明らかにしている。得られた実験値を HW 理論値と比較し、重合度が10以上の範囲で理論が実験値の挙動を良く説明することを明らかにしている。また、重合度が10以下の範囲については、 $\tau_T$  の挙動は見かけの根平均二乗回転半

径を半径とする剛体球モデルにより説明できることを示している。さらに、 $\tau_T$ と繰り返し単位当たりの $\tau_T (= \tau_T^0)$ との比で定義される鎖の動的固さが、既に報告されている a-PS と a-PMMA の中間となることを明らかにし、これら 3 種類の高分子について、鎖の動的固さと静的固さの序列が一致することを結論している。

第 6 章では、超高分子量の a-PS および a-PMMA 試料について、それぞれシクロヘキサン中  $\Theta$  温度およびアセトニトリル中  $\Theta$  温度における動的構造因子一次キュムラント  $\Omega(k)$  を散乱ベクトルの大きさ  $k$  の関数として決定している。このような分子量の非常に大きい高分子試料の場合でも、 $\Omega(k)$  の挙動が HW 鎖理論が予測するように高分子鎖の局所形態および固さに依存することを初めて実証している。

## 論文審査の結果の要旨

高分子溶液物性の解析によって得られる分子レベル情報の質と量は解析に用いた高分子鎖モデルに依存する。従来の屈曲性高分子の解析では、実在高分子鎖の細部を捨棄したガウス鎖モデルが用いられていたため、高分子鎖の固さや局所形態に関する情報は得られなかった。本論文は、動的光散乱法を用いて行った、数種類の典型的な屈曲性高分子とそのオリゴマーの定常輸送係数および動的物理量に関する実験結果と、らせんみみず高分子鎖モデルに基づく新しい高分子溶液学の枠組での解析結果をまとめたものであり、主な成果は以下の通りである。

1. 溶液中のアタクチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA) 鎖は局所的に湾曲した形態を保持し易いことが知られているが、立体規則度のみが異なるイソタクチック (i-) PMMA 鎖の場合はそのような局所形態を取りにくいことを、定常輸送係数の解析から明らかにした。
2. 定常輸送係数である並進拡散係数と固有粘度に対する排除体積効果はそれぞれ高分子鎖の有効流体力学的半径および流体力学的体積に対する膨張因子  $\alpha_H$  と  $\alpha_\eta$  で表される。a-ならびに i-PMMA の  $\alpha_H$  とポリジメチルシロキサンの  $\alpha_H$  および  $\alpha_\eta$  が準二定数理論で説明できることを明らかにし、新しい高分子溶液学の枠組の妥当性を確認した。
3. 局所分極率テンソルの配向緩和時間から評価した i-PMMA の動的固さに基づいて、i-PMMA がアタクチックポリスチレン (a-PS) と a-PMMA の中間の動的固さを持つことと、これら三つの高分子について動的固さと静的固さの序列が一致することを明らかにした。
4. a-PS と a-PMMA の超高分子量試料について得られた動的構造因子一次キュムラントの比較から、定説に反し、分子量の大きい領域においても同物理量が高分子鎖の局所形態および固さに依存することを明らかにした。

以上、要するに本論文は、動的光散乱法を駆使して屈曲性高分子の定常輸送係数ならびに動的物性と局所形態および固さとの関係を解明したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年2月4日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。