

氏名	木村恒久 きむらつねひさ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第704号
学位授与の日付	昭和56年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	ブロック共重合体及び環状高分子の稀薄溶液に関する理論的研究

論文調査委員 (主査) 教授 倉田道夫 教授 稲垣博 教授 北丸竜三

論文内容の要旨

本論文は、ブロック共重合体及び環状高分子の稀薄溶液中における特異な分子形態と分子間相互作用に関する統計力学的研究の結果をまとめたもので、5章から成っている。

第1章は序論で、ブロック共重合体の溶液中における特異な挙動を理解するためには、高分子セグメント間の引力的な相互作用が分子形態に及ぼす効果を閉じた形で記述し得る理論を組み立てる必要があることを強調している。また環状高分子溶液では、分子間のトポロジー的相互作用に関する理論的研究がまだほとんど行われていないことを指摘している。

第2章では、セグメント間相互作用が引力的な場合にも適用できるホモポリマー鎖の排除体積効果の理論を提出している。この理論によれば、セグメント間に引力的な相互作用がはたらき出すと共に、高分子鎖の平均2乗末端間距離 $\langle R^2 \rangle$ は、セグメント数 n に比例するガウス鎖の状態から、 $n^{1/4}$ に比例する凝縮コイル状態へ連続的に縮小してゆくことを示している。

第3章では、前章の理論をブロック共重合体に拡張し、特に等組成のAB型ジブロック鎖及びABA型トリブロック鎖の溶液中における形態変化の様子を、鎖の長さ及びセグメント間相互作用の関数として詳細に解析している。同種セグメント間の引力的な相互作用と異種セグメント間の斥力的な相互作用が重なると、一種の分子内相分離現象が生じ、ジブロック鎖は亜鈴状の形態を、またトリブロック鎖は一部が環状の形態をとることを明らかにしている。さらに異種セグメント間の斥力的な相互作用だけでは、ジブロック鎖及びトリブロック鎖のいずれも分子内相分離を起こし得ないことを明らかにしている。

第4章では、ブロック共重合体の分子間ポテンシャルと、第2及び第3ビリアル係数を計算し、その結果に基づいて溶液全体の相分離挙動の考察を行っている。まず分子間距離の関数として分子間相互作用のポテンシャルの形を調べ、貧溶媒中のポテンシャルは、A-A、B-B及びA-Bセグメント間の3種の相互作用の兼ね合いによって、近距離側が引力的で遠距離側が斥力的になる場合と、逆に近距離側が斥力的で遠距離側が引力的になる場合とに分かれることを明らかにしている。さらにビリアル係数の挙動から、

前者の場合は多数の共重合体が強く結ばれた会合体が生成し、溶液は会合体の分散系になること、後者の場合は共重合体分子が外側で弱く結ばれ、この結節領域を介した3次元の網状ゲルが形成されることを明らかにしている。等組成ジブロック共重合体は常に前者の型の会合体分散系を形成するのに対し、トリブロック共重合体は、両端ブロックに対する選択的な非溶媒中でゲルを形成する。

第5章では、環状高分子が相互にくぐり合えないというトポロジー的規制を取り扱う新しい方法を提出し、2体分布関数及び第2ビリアル係数の計算を行っている。トポロジー的相互作用を通常の排除体積効果に類似の形式で記述し得ることを示し、さらに排除体積効果が消滅するテータ状態でも、環状高分子はトポロジー的相互作用に基づく正の第2ビリアル係数を示すことを指摘している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ブロック共重合体が示す種々の型の多相構造の生成機構と、一般に「からみ合い効果」と呼ばれている高分子鎖間のトポロジー的相互作用の本性を明らかにするために行った統計力学的研究の結果をまとめたもので、得られた成果の主なものは次のとおりである。

(1) 高分子鎖を構成するセグメント間の相互作用が引力的な場合にも適用できる排除体積効果の理論を提出し、非溶媒中の高分子鎖は、平均2乗末端距離が鎖の長さの1/4乗に比例する特異な凝縮コイル状態をとることを明らかにしている。

(2) ブロック共重合体鎖の分子内のマイクロ相分離は、異種セグメント間の斥力によってではなく、同種セグメント間の引力によりひき起こされることを明らかにし、その場合、ジブロック鎖は亜鈴状の形態を、トリブロック鎖は環状の形態をとることを示している。

(3) AB型ジブロック共重合体の分子間の相互作用ポテンシャルは、AあるいはBのいずれのセグメントに対する非溶媒中でも、近距離側が引力的で遠距離側が斥力的になり、その結果、共重合体は溶媒をほとんど含まない巨大な会合体を形成して溶媒中に分散することを示している。

(4) ABAトリブロック共重合体の分子間の相互作用ポテンシャルは、中央ブロックのBセグメントに対する非溶媒中では前項のジブロック共重合体の場合と同様の型になり、溶媒を含まない会合体を形成するが、両端ブロックのAセグメントに対する非溶媒中では、多量の溶媒を含む3次元の疑似網目状のゲル相を形成することを指摘している。

(5) 高分子鎖間のトポロジー的相互作用は、分子相互間のくぐり合いが禁止される環状高分子の場合、稀薄溶液の熱力学的性質に対しても顕著な効果を示すことを明らかにし、普通の排除体積効果が消滅するテータ溶液中でも、第2ビリアル係数が正の値にとどまることを指摘している。

以上要するに、本論文はブロック共重合体の稀薄溶液中における分子形態と相分離機構を明らかにし、また溶液の熱力学的性質に対する高分子鎖間のトポロジー的相互作用の効果を評価することにはじめて成功したもので、学術上実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。