

氏 名	ほり なか じゅん いち 堀 中 順 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1843 号
学位授与の日付	平成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Local Motion of Polymer Chains Studied by the Fluorescence Depolarization Method (蛍光偏光解消法による高分子鎖の局所運動に関する研究) (主査)
論文調査委員	教授 吉崎武尚 教授 山岡仁史 教授 升田利史郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、蛍光偏光解消法を用いた高分子鎖局所運動に関する実験的研究をまとめたもので、8章からなっている。

第1章は緒論で、高分子鎖局所運動の解明が高分子物性の理解に有用であることを指摘した後、これまで同分野において行われた理論ならびに実験的研究について概観し、本研究の目的と位置づけを明らかにすると共に蛍光偏光解消法の詳細と本論文の構成について述べている。

第2章では、主鎖中央にアントリル基を蛍光プローブとして導入した種々の分子量 M を持つポリオキシエチレン (POE) 試料に関する、良溶媒中におけるプローブの配向緩和時間 T_m の測定結果を報告し、 $M \geq 10^3$ において T_m が一定値0.3nsとなることを示している。この結果より、POEの場合、主鎖に沿って運動が連成する範囲を結合数にして70程度と見積もっている。さらに、他の高分子について得られている T_m 値との比較から、POEは側鎖に大きな置換基を持たないため、運動性が高いことを結論している。

第3章では、主鎖中央にアントリル基を蛍光プローブとして導入した種々の M を持つポリスチレン (PS) 試料に関する、良溶媒ならびに貧溶媒中における T_m の測定結果を報告している。何れの溶媒中においても $M \geq 10^4$ の領域で T_m は M によらない一定の値となることから、運動が連成する結合数を200程度と見積もっている。また、従来の結果同様、貧溶媒中での T_m の方が大きい、排除体積効果のない低分子量領域においても同様の違いが見られることから、この T_m の違いが溶媒能によるセグメント密度の違いによって生じるという従来の解釈は適当ではなく、形態ポテンシャルが溶媒によって異なると解釈すべきであることを提案している。

第4章では、主鎖末端にアントリル基を蛍光プローブとして導入した種々の M を持つポリスチレン (PS) 試料に関する、良溶媒中ならびに貧溶媒中での T_m の測定結果を報告し、前章の結果との比較から高分子鎖中の位置による局所運動の違いと同運動の溶媒依存性を検討している。主鎖末端の T_m は中央のものより1桁小さく、末端部の配向(形態)緩和が速いこと、貧溶媒中の方が主鎖に沿って運動が連成する範囲が2倍程大きいことを明らかにしている。

第5章では、前章で対象とした、ベンゼン中における主鎖末端にプローブを持つPS鎖ならびにプローブ(アントリル基)自身の運動を、分子動力学法(MD)を用いたシミュレーションに基づいて考察している。プローブの T_m は、 M の小さい領域では主鎖の両端間ベクトルの配向緩和の増加に伴い大きくなるが、 M がある値より大きくなると一定となり、前章の実験を定性的に説明しうることを示している。また、末端部の運動の詳細な検討から、末端部近傍の主鎖結合の協同的な運動によりプローブの配向緩和が起こることを明らかにしている。

第6章では、主鎖中央に導入したプローブ(アントリル基)近傍の分子構造が異なる2種類のPS試料の T_m を測定し、同構造のプローブ配向緩和への影響について検討を行っている。アントリル基とPS側鎖のフェニル基が互いに離れた構造の方が緩和が速く、主鎖が同じであってもプローブの導入方法が異なればプローブ配向緩和も異なるという重要な指摘をして

いる。このようにプローブ近傍の分子構造が異なるPS鎖についてもMDシミュレーションを行い、実験と同様の結果を得ている。さらに、MDシミュレーションで、プローブ配向緩和が高分子鎖局所運動そのものを反映しているか否か、実験的には検証できない点について検討を行い、PSの場合、プローブ配向緩和が高分子鎖局所運動を直接反映していることを示している。

第7章では、蛍光法の応用として、ポリオキシエチルビニルエーテル水溶液の下限臨界点における相分離現象のダイナミクスに関する検討を行っている。同系の臨界温度は20℃であるが、それより低温である16℃付近の均一相領域において蛍光強度ならびに寿命が減少し、臨界温度で再び増加することを実験的に示している。ヘキサン溶液あるいは界面活性剤を添加した水溶液中における蛍光寿命の温度依存性に関する実験結果に基づき、このような現象は、濃度揺らぎが大きくなる臨界点近傍において、高濃度部分で消光因子である高分子繰返し単位が励起プローブと接触し易いことによって生ずると結論している。

最終章では、以上得られた種々の高分子の T_m を比較し、分子構造と局所運動性の関係について総括している。嵩高い側鎖置換基を持つ高分子ほど運動性が低下すること、さらによりマクロな物性量の一つであるバルク高分子のガラス転移温度と局所運動性の間に相関があることを指摘している。

論文審査の結果の要旨

蛍光偏光解消法は高分子鎖局所運動を観察するための有用な実験的手法として広く用いられているが、高分子鎖にプローブとして導入した蛍光基の配向緩和を追跡するため、プローブの運動が局所運動を直接反映しうるかが常に議論の対象となっている。さらに、局所運動に対する溶媒能の影響など解明すべき事柄が残されている。本論文は、これらの未解決問題に取組み、よくデザインされた測定試料に関する良質な実験結果と分子動力学シミュレーション結果とに基づく解析をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 代表的屈曲性高分子であるポリスチレン (PS) とポリオキシエチレン (POE) の非摂動鎖について得られたプローブ配向緩和時間 (T_m) の分子量依存性から高分子主鎖に沿って運動の連成する範囲—運動スケール—を決定し、PSよりPOEの方が、また主鎖中央より末端の方が運動スケールが小さく、運動が速いことを明らかにした。

2. 良溶媒中におけるPSの T_m の分子量依存性と1の貧溶媒中の結果との比較から、 T_m への溶媒効果は、従来言われてきたように高分子のセグメント密度の変化によって生じるのではなく、形態ポテンシャルの変化によって引き起こされる運動性の変化によるものとする新解釈を提案した。

3. 上記PS試料とはプローブ近傍の化学構造が異なる試料について得られた T_m との比較ならびにシミュレーション結果の検討から、同構造の T_m への影響が従来考えられていたより大きいという重要な指摘を行った。また、上記PS試料の場合、プローブの運動と局所運動を同一視して良いことを結論した。

4. ポリオキシエチルビニルエーテル水溶液の臨界点近傍における相分離の前駆的現象を発見し、その原因を解明した。

以上、要するに本論文は、蛍光偏光解消法で測定される緩和時間と高分子鎖局所運動との関係を明らかにし、同法による動的特性解析に対する本質的理解を深めたものであり、学術上、實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11年2月9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。