

氏 名	おさ 長 昌 史
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2164 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 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	DILUTE SOLUTION PROPERTIES OF OLIGO-AND POLY (α -METHYLSTYRENE) S (ポリ- α -メチルスチレンとそのオリゴマーの希薄溶液物性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 崎 武 尚 教 授 田 中 文 彦 教 授 澤 本 光 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、希薄溶液中におけるポリ- α -メチルスチレン (PaMS) とそのオリゴマーの静的物理量および定常輸送係数に関する一連の実験結果と、それらのらせんみみず (HW) 高分子鎖モデルに基づく精微特性解析の結果をまとめたもので、6 章からなっている。

第 1 章は序論であり、HW 鎖モデルに基づく種々の屈曲性高分子に対する分子特性解析の現状を概観し、PaMS に対する従来の希薄溶液物性研究における問題点を指摘した上で、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、本研究で使用する PaMS 試料の調製と立体規則性の決定を行っている。シンジオタクチック度が高い、すなわち 2 連子がラセモである分率 f_r が大きく、かつ重合度 x によらず一定である測定試料を得るため、 x の増加に伴い反応温度を -70°C から -40°C へと適宜制御し、またモノマー初濃度の制御にも注意を払っている。全ての試料について ^1H および ^{13}C NMR 測定を行い、 f_r の値が 2 量体を除いて 0.72 ± 0.01 と一定であることを確認している。また、2, 3 量体の f_r の決定に当たっては、計算機化学の手法を用いて NMR シグナルの帰属を新しく提案している。

第 3 章では、先ず重量平均重合度 $x_w = 3.45 \times 10^3$, 1.74×10^4 , 2.73×10^4 の 3 試料を用いて、貧溶媒であるシクロヘキサン中で排除体積効果が見掛け上なくなる θ 温度を 30.5°C と決定し、次に $x_w = 5 \sim 2.73 \times 10^4$ の広範な重合度領域にわたる 20 試料について、同溶媒条件下における平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を小角 X 線散乱 (SAXS) 法と静的光散乱 (SLS) 法を用いて決定している。 $\langle S^2 \rangle$ の x_w 依存性を HW 鎖モデルに基づいて解析して得られたモデル定数の値から、溶液中における PaMS 鎖は、 $f_r = 0.79$ のアタクチックポリメタクリル酸メチル鎖同様、局所的に湾曲した形態を保持すること、すなわちヘリカル性が強いことを結論している。また、モンテカルロ法を用いて PaMS 鎖に対応する HW 鎖の形態を発生させ、上記結論を視覚的に表現している。

第 4 章では、 $x_w = 10.3$, 24.6 , 67.1 , 547 の 4 試料についてシクロヘキサン中 30.5°C (θ) における散乱関数 P_s を SAXS 法により決定している。SAXS 測定には点収束型カメラを用い、散乱ベクトルの大きさ k が $k \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で P_s を決定している。 P_s から定義される Kratky 関数 F_s の実験値と HW 鎖理論値を比較し、 $k \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の実験値の挙動を理論値が良く再現することを示している。また、PaMS について得られた結果と、すでに研究されている他の屈曲性高分子に関する結果との比較を行い、鎖の固さと局所形態の違いによって生じる F_s の挙動の違いが HW 鎖理論で良く説明できることを結論している。

第 5 章では、 $x_w = 2 \sim 2.73 \times 10^4$ の 25 試料について、シクロヘキサン中 30.5°C (θ) における固有粘度を粘度測定により、並進拡散係数を動的光散乱法により決定している。第 3 章において $\langle S^2 \rangle$ から決定した値と矛盾しないモデル定数値を用いた HW 鎖理論値が実験値をよく再現することを示している。これより、第 3, 4 章で静的物性の解析結果から導いた溶液中の PaMS 鎖の形態に関する結論を支持している。

第6章では、 $x_w=8.29\sim 4.63\times 10^4$ の15試料について、3種類の良溶媒中における $\langle S^2 \rangle$ をSAXS法とSLS法を用いて決定している。溶媒条件は、トルエン中25.0°C、4-*tert*-ブチルトルエン中25.0°C、および塩化*n*-ブチル中25.0°Cである。第3章の排除体積効果がない場合の $\langle S^2 \rangle$ の値を基準に用い、良溶媒中の $\langle S^2 \rangle$ に対する排除体積効果の大きさを表す回転半径膨張因子 α_S を評価している。HW鎖理論によれば、 α_S を始めとする全ての膨張因子が高分子の種類や溶媒条件によらず修正排除体積パラメータ ε のみの関数となるが、特徴的な局所形態をとるPaMSの場合も、これまでに調べられている他の屈曲性高分子の場合と同様、 α_S が ε のみの関数となることを確認している。また、ポリスチレンに関する文献データとの比較を行い、 α -メチル基の有無は高分子鎖の固さと局所形態に大きく影響するが、繰返し単位当たりの排除体積にはほとんど影響しないことを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

2置換ビニル高分子であるポリ- α -メチルスチレン(PaMS)は、その立体規則性が完全シンジオタクチックに近いとき、溶液中で部分的に湾曲した形態を保持すると考えられる。本論文は、精微特性解析によるPaMS鎖の局所形態および固さの解明を目的として行った、シンジオタクチック度の高い試料の調製、希薄溶液中における静的物理量および定常輸送係数の測定、らせんみみず(HW)高分子鎖モデルに基づく解析の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. 試料の重合度 x に応じて反応温度とモノマー初濃度を適宜制御することにより、 $x=2\sim 4.6\times 10^4$ という広い範囲でシンジオタクチック度が一定で高いPaMS試料の調製に成功した。またこの際、計算機化学の手法を用いて、2, 3量体のNMRシグナルの帰属を新しく提案した。
2. 小角X線散乱(SAXS)法ならびに静的光散乱法を用いて上記試料の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を精度良く決定し、得られた結果のHW鎖モデルに基づく解析から、シンジオタクチック度の高いポリメタクリル酸メチル同様、溶液中において局所的に湾曲した部分を保持していること、すなわちヘリカル性が強いことを実証した。
3. 上記試料について、SAXS法により散乱関数を、粘度測定により固有粘度を、さらに動的光散乱法により並進拡散係数を精度良く決定し、得られたいずれの結果も $\langle S^2 \rangle$ から結論した局所形態を支持することを示した。
4. $\langle S^2 \rangle$ に対する排除体積効果の大きさを表す回転半径膨張因子が高分子の種類や溶媒条件によらず修正排除体積パラメータのみの普遍関数となること、すなわち準二定数理論で記述可能なことを示した。

以上、要するに本論文は、立体規則性が高度に制御されたシンジオタクチック度の高いPaMS試料を用いた高精度な溶液物性測定の結果に基づいて、溶液中における同高分子鎖の局所形態と固さを明らかにしたものであり、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8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。