

氏 名	田 中 源 蔵
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1023 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	高 分 子 鎖 の 排 除 体 積 効 果 に 関 す る 摂 動 理 論

論文調査委員 (主査) 教授 中島章夫 教授 稲垣 博 教授 西島安則

論 文 内 容 の 要 旨

屈曲性高分子鎖を溶媒中におく場合、通常、近距離相互作用、長距離相互作用と呼ばれる2つの効果が重なり、特定の統計的な鎖の広がりが見測されるが、後者は高分子鎖内の遠く離れた要素が同時に同じ位置を占めることができない、すなわち、他を排除しあう効果ということで、排除体積効果と呼ばれる。Flory の先駆的研究以来、排除体積理論は高分子希薄溶液理論の主要命題としてとりあげられ、屈曲性高分子鎖の希薄溶液物性が、近距離相互作用にもとづく非摂動鎖の広がり、排除体積パラメータとの2つの定数によって記述できるとする、いわゆる二定数理論体系の確立へと発展した。

本論文は二定数理論体系の確立の一環として、高分子鎖の広がり、固有粘度のそれぞれについて摂動理論を展開し、それら理論の結果を格子鎖実験、ならびに溶液実験と対比検討したもので、4章よりなりたっている。

第1章序論では二定数理論体系の枠組みを概説するとともに、何がどこまで解決されたかを年代とともに整理し、排除体積パラメータ z の大きい良溶媒系でのデータを説明するためには閉じた式が必要であり、かつ厳密な閉じた式を導くためには鎖の広がり、の摂動理論において高次の摂動展開係数が必要であること、また、排除体積効果のある高分子鎖に対する固有粘度理論について批判検討を加え、Hearst 理論に排除体積効果を厳密に導入し、1次摂動係数の計算が可能になることを示唆するなど、問題の所在を明確にしている。

第2章では、両端間平均2乗距離 $\langle R^2 \rangle$ および平均2乗慣性半径 $\langle S^2 \rangle$ に関して、膨張係数 α_R および α_S をそれぞれ $\alpha_R^2 = \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0$ および $\alpha_S^2 = \langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_0$ と定義し、Fixman の定式化に従って、 α_R^2 の3次摂動係数と、 α_S^2 の2次摂動係数が求められた。添字0のついた量は非摂動鎖に関するものである。得られた結果は次の通りである。

$$\alpha_R^2 = 1 + 1.333z - 2.075z^2 + 6.459z^3 - \dots$$

$$\alpha_S^2 = 1 + 1.276z - 2.082z^2 + \dots$$

さらに、これら摂動係数を基礎にして α に関する閉じた式として次式を誘導した。

$$\alpha_R^2 = 0.572 + 0.428(1 + 6.23z)^{1/2}$$

$$\alpha_S^2 = 0.541 + 0.459(1 + 6.04z)^{0.46}$$

また、星形高分子の広がり z の1次摂動係数が求められた。

第3章では、固有粘度に関するHearst理論に排除体積効果を厳密に導入して摂動論を定式化し、流体力学的相互作用を平均化して非素抜けの極限における粘度的膨張係数 α_η の1次摂動係数を、線状高分子および環状高分子について計算した。線状高分子に関する結果は

$$\alpha_\eta^3 = 1 + 1.06z - \dots$$

であり、この式は z が0.9371より小さい領域で成立することが指摘された。また、環状高分子(添字 r)と線状高分子(添字 l)に関する結果の比較から

$$\alpha_{\eta^3,r}/\alpha_{\eta^3,l} = 1 + 0.15z - \dots$$

すなわち、 $z > 0$ では $\alpha_{\eta,r} > \alpha_{\eta,l}$ であることが指摘された。

第4章は二定数理論の実験的検討である。その1はシミュレーションによる格子鎖実験から α と z の関係を見出し、これと理論を照合することである。重なりを許す格子鎖について、2つの要素が同じ格子点を占めるときには ω 、別々の格子点を占めるときには1のボルツマン因子を割当て、歩み自由度3の正四面体格子鎖、歩み自由度5の単純立方格子鎖、歩み自由度6の単純立方格子鎖モデルについて計算し、格子の型に無関係に α と z の間に一定の関係を得、かつ、これが第2章に得られた閉じた式を満足することを明らかにした。その2では、 z は直接実験から求めることができないが、鎖の広がり、第2ビリアル係数がそれぞれ z のみの関数であることに注目し、鎖の広がり z と第2ビリアル係数との間の理論的関係を溶液実験の結果と対比し、前出理論式の妥当性を証明した。また、固有粘度については、格子鎖実験曲線に準拠し、 α_η^3 と z の関係を溶液実験結果と比較し、第3章の理論式が z の小さい領域で適合することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

溶液中の屈曲性高分子鎖は鎖内の遠く距った要素間の排除体積効果、すなわち、2つの要素が同時に同じ位置を占めることができない効果のために、その広がり z を大きくする。本論文は高分子鎖の希薄溶液物性が非摂動鎖の広がり z と排除体積パラメータ z との2つの定数で記述できるとする、いわゆる二定数理論を、排除体積効果に関する摂動理論に立脚して検討した結果をまとめたもので、得られた注目すべき成果は以下のごとくである。

1. 屈曲性高分子鎖の溶液中での広がり z は両端間平均2乗距離 $\langle R^2 \rangle$ および、平均の2乗慣性半径 $\langle S^2 \rangle$ で与えられるが、著者は膨張係数 α_R および α_S を、非摂動鎖に関する $\langle R^2 \rangle_0$ および $\langle S^2 \rangle_0$ を基準として、それぞれ $\alpha_R^2 = \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0$ および $\alpha_S^2 = \langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_0$ で定義し、Fixmanの定式化に従って α_R^2 および α_S^2 の z に関する厳密な摂動理論を展開し、今まで未知であった α_R^2 の3次摂動係数ならびに α_S^2 の2次摂動係数を求めることに成功した。

2. 得られた摂動係数とともに、 z の大きい領域まで適用できる α_R ならびに α_S に関する閉じた式

を誘導した。この理論の結果は、シミュレーションによる格子鎖実験と、溶液実験の両面から検討された。すなわち、前者では格子の型と無関係に α と z の関係が得られる格子鎖モデルについて検討し、3つの型の格子鎖モデルがそれに相当することを見出し、そのモデルについて計算を行ない。 α と z の間に一定の関係を得、これが理論曲線に一致することを指摘した。また後者では鎖の広がり第2ビリアル係数がそれぞれ z のみの関数であることに注目し、鎖の広がり第2ビリアル係数との間の理論的關係を誘導し、これを溶液実験結果と比較し、両者が一致することを確認した。これらの結果は国際的にも高く評価されている。

3. 星形高分子の広がりについて今まで結論が得られていなかったが、著者は厳密な計算によって1次摂動係数を求めることに成功した。

4. 固有粘度に関する Hearst 理論に排除体積効果を厳密に導入して摂動論を定式化し、粘度的膨張係数の1次摂動係数を線状高分子および環状高分子について計算した。前者の結果は、格子鎖実験で求められた α_s と z との関係を固有粘度に関する溶液実験の結果と組合わせて検討され、理論が z の小さい領域で実験とよい一致を示すことが明らかにされた。また、後者の理論結果について考察が加えられた。

以上を要約するに、本論文は高分子溶液論の重要な領域である排除体積効果について厳密な理論を展開し、かつこれを実験的にも検証することによって二定数理論体系の確立に貢献するもので、学術上はもとより実際上にも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。