

学 位 論 文 題 名

Thermodynamics of Phase Equilibria of
Multicomponent Polymer Solution : Polymer/
Solvent, Polymer/Solvent Mixture, Polymer 1/
Polymer 2 and Polymer 1/Polymer 2/Solvent(多成分高分子溶液の相平衡の熱力学 : 高分子/溶媒系, 高分子/
混合溶媒系, 高分子 1 / 高分子 2 系及び高分子 1 / 高分子 2 / 溶媒系)

学位論文内容の要旨

本研究は修正 Flory-Huggins を用いて、高分子溶液の相平衡状態での相分離現象に及ぼす高分子の特性、即ち、平均重合度、重合度分布、高分子溶媒間及び高分子間の熱力学的作用パラメーターとその濃度依存性などの効果を定量的に検討にしたものである。このために、高分子/溶媒系、高分子/混合溶媒系、高分子 1 / 高分子 2 系及び高分子 1 / 高分子 2 / 溶媒系についての臨界点、曇り点曲線、共存曲線などの相分離現象に関する理論式を導出し、それらの式に基づいたコンピュータによるシミュレーション技術確立をした。理論式の導出にあたっては、修正 Flory-Huggins 理論に基づいて熱力学的作用パラメーターに濃度依存性を考慮し、熱力学的な要請が厳密に満ちるよう導出した。得られた理論式及びシミュレーション技術を用いることにより、相分離現象に及ぼす高分子特性の効果を非経験的かつ定量的に、さらに実験を行なうよりも学術論文は全体で以下の 6 章よりなる。

第 1 章は序文であり、本研究の背景となる高分子溶液の相平衡に関する過去の研究の簡単な概観、及び本研究の目的を記述した。

第 2 章は高分子/溶媒系を対象としている。第 2 章第 1 節では多成分高分子/溶媒系の曇り点曲線を直接計算により求めるところを目的として提案されている 2 種類の方法、即ち、Kamide 法と Solc 法を比較し、それぞれの特徴的性質を検討した。Kamide 法は Solc 法に比べ高分子-溶媒間の熱力学的作用パラメーター χ に分子量依存性が考慮されていること及び高分子の低濃度領域での計算精度が高いことが示され、曇り点曲線の計算においてより一般性がある。

第 2 章第 2 節では多成分高分子/溶媒系の臨界点の熱力学的な安定条件を判定するための理論式を修正 Flory-Huggins 理論に基づいて導出した。この理論式は混合の Gibbs 自由エネルギーの 4 次の変分の正負を判定するものである。得られた理論式に基づいてコンピュータプログラムを作成し、これを用いて臨界点の安定性に及ぼす高分子の多分散性と χ の濃度依存性パラメーターの効果を検討した。その結果 χ の濃度依存性が考慮されていない場合、高分子の分子量分布が Schulz-Zimm 分布であれば臨界点は常に安定であるが、分子量分布が Wesslau 分布であれば分布幅が 3 以上の高分子溶液では臨界点では不安定となることを示した。また Schulz-Zimm 分布であっても濃度依存性パラメーターが負の値となると、臨界点が不安定になることがあり得る。

第 3 章では多成分高分子/混合溶媒系(高分子/溶媒/非溶媒系)よりなる擬 3 成分系を用いた連続分別の計算機実験を行った。これより擬 3 成分系の連続沈澱分別及び連続溶解の分別効率を上げるための条件として、溶媒-非溶媒間の良好な相溶性、溶媒の高分子に対する低い溶解性及び非溶媒の高分子に対する低い沈澱性が挙げ

られ、こもとが示され、また、出溶液の高分子濃度が低いこと及び分別回数が多い領域第4章第1節の過程に理論1、臨的た。第4章第2節の求めた1つの平均分子重量の分散性、変点濃度、第4章第3節の第1節の導出し、その過程の導いて系統的な計算を行うことにより、高分子1-溶媒間、高分子2-溶媒間及び高分子1-高分子2間の熱力学的相互作用パラメーター（ χ_{01} 、 χ_{02} 、 χ_{12} ）、各高分子の平均重合度と分布幅がスピノーダル曲線と臨界点に及ぼす効果を検討した。計算の結果、スピノーダル曲線は分子重量分布が広く、また平均重合度が高い高分子の低濃度側に片寄ること、また臨界点における溶媒の濃度は高分子1または2の重量平均重合度が高いほど高くなること

り求めた1つの平均分子重量の分散性、変点濃度、第4章第3節の第1節の導出し、その過程の導いて系統的な計算を行うことにより、高分子1-溶媒間、高分子2-溶媒間及び高分子1-高分子2間の熱力学的相互作用パラメーター（ χ_{01} 、 χ_{02} 、 χ_{12} ）、各高分子の平均重合度と分布幅がスピノーダル曲線と臨界点に及ぼす効果を検討した。計算の結果、スピノーダル曲線は分子重量分布が広く、また平均重合度が高い高分子の低濃度側に片寄ること、また臨界点における溶媒の濃度は高分子1または2の重量平均重合度が高いほど高くなること

第4章第4節では、第1節から第3節において述べた多成分高分子1/多成分高分子2系に関する相平衡理論とそれに基づくプロブレオキサイドより求め、理論とそれに基づいた計算方法の妥当性が確認された。また、濃度依存性パラメーターの2次の項まで考慮が不可欠な高分子1/多成分高分子2/溶媒系について、相平衡理論と計算機実験について述べた。

第5章第1節はスピノーダル曲線及び臨界点を計算によって求めるための理論式を導出し、その過程の詳細を示した。また、それらの理論式に基づいた計算機実験を用いて系統的な計算を行うことにより、高分子1-溶媒間、高分子2-溶媒間及び高分子1-高分子2間の熱力学的相互作用パラメーター（ χ_{01} 、 χ_{02} 、 χ_{12} ）、各高分子の平均重合度と分布幅がスピノーダル曲線と臨界点に及ぼす効果を検討した。計算の結果、スピノーダル曲線は分子重量分布が広く、また平均重合度が高い高分子の低濃度側に片寄ること、また臨界点における溶媒の濃度は高分子1または2の重量平均重合度が高いほど高くなること

第5章第2節では曇り点曲線とシャドウカーブを求めたための理論式の導出とそれに基づいたコンピュータによる計算方法を詳細に記述した。この計算の方法に基づいて、3種類の熱力学的相互作用パラメータ分離前の高分子の分布な。この効果は相図を固定した場子1 / 高分子2 / 溶媒系において相分離領域は最大となり、 χ_{12} が大きくなる。また、 $\chi_{01} = \chi_{02}$ において相分離領域は減少する。

第6章では本研究の結論を記述した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 引 地 邦 男
副 査 教 授 山 岸 皓 彦
副 査 助 教 授 中 田 允 夫

学 位 論 文 題 名

Thermodynamics of Phase Equilibria of
Multicomponent Polymer Solution : Polymer/
Solvent, Polymer/Solvent Mixture, Polymer 1/
Polymer 2 and Polymer 1/Polymer 2/Solvent

(多成分高分子溶液の相平衡の熱力学：高分子／溶媒系，高分子／
混合溶媒系，高分子 1／高分子 2 系及び高分子 1／高分子 2／溶媒系)

本論文は、高分子の相平衡に及ぼす平均重合度、重合度分布、高分子溶媒間、及び、高分子高分子間の熱力学的相互作用パラメーター χ とその濃度依存性などの効果を計算機実験により検討した結果をまとめたものである。高分子／溶媒系、高分子／混合溶媒系、高分子 1／高分子 2 系、及び高分子 1／高分子 2／溶媒系について、臨界点、曇り点曲線、共存曲線などの相分離現象を、実際に実験を行うよりもはるかに短時間に計算機実験により解析する方法を開発した。学位論文は以下の 6 章よりなる。

第 1 章では、本論文の背景となる高分子溶液の相平衡に関するこれまでの研究の概観、及び本論文の目的を述べている。

第 2 章では高分子／溶媒系を扱っている。多成分高分子／溶媒系の曇り点曲線を求める Kamide 法と Solc 法を比較して、Kamide 法がより一般性を持つことを示したのち、計算機実験により、臨界点の安定性に及ぼす高分子の多分散性と熱力学的相互作用パラメータ χ の濃度依存性の効果を調べた。 χ の濃度依存性がない場合、重合度分布が Schulz-Zimm 分布であれば臨界点は常に安定であるが、Wesslau 分布のときには分布幅が 3 以上の高分子溶液では臨界点は不安定となることを見いだした。

第 3 章では多成分高分子／混合溶媒系（高分子／溶媒／非溶媒系）よりなる擬 3 成分系の連続分別の計算機実験を行った。高い分別効率を得るための条件として、溶媒－非溶媒の良

好な相溶性、溶媒の高分子に対する低い溶解性、及び、非溶媒の高分子に対する低い沈澱性が必要であることが示された。

第4章においては多成分高分子1／多成分高分子2系の結果について述べられている。スピノーダル曲線は各高分子の重量平均重合度のみに依存し、臨界点は重量平均と z -平均重合度に依存することを示した。両高分子が同じ重合度分布を持つ場合には、曇り点曲線及びシャドウカーブは左右対称となり、両曲線は頂点で接してここが臨界点となる。重合度分布が異なる場合は、曇り点曲線は平均重合度が小さく、分布幅の狭い高分子の側に片寄り、シャドウカーブはその反対側に片寄る。 χ の濃度依存性パラメーターの値が大きくなると、高分子間の相溶性は低下し、2相分離領域が拡大することを明かにした。共存曲線も重合度分布に依存し、高分子の多分散性は平衡状態での相分離現象の解析において本質的な影響を及ぼすことが示された。臨界点から離れた濃度領域で2相分離した場合、濃厚相における分子量分布は分離前の分布にほぼ等しく、希薄相における重合度分布は鋭くなる。ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドの高分子混合系について曇り点曲線、相比及び臨界点を実験により求め、計算機実験の結果と比較し、理論と実験の一致を確認している。

第5章では多成分高分子1／多成分高分子2／溶媒系について述べている。スピノーダル曲線は重合度分布が広く、また平均重合度が高い高分子の低濃度側に片寄ること、また、臨界点における溶媒の濃度は高分子1または2の重量平均重合度が大きいほど高くなることが示された。相分離前の高分子の重合度分布は相図に大きく影響し、高分子の分布幅が広いほど相溶領域は減少する。

第6章では本論文の結論を記述している。

本論文は、本質的に多成分である高分子の相平衡現象を計算機実験により調べたもので、その方法と結果は高く評価される。参考論文はいずれも本論文に関係深いものである。審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を得る十分な資格があると認めた。