学位論文題名

Kinetics of Chain Collapse and Chain Aggregation
of Poly(methyl methacrylate) in Dilute Solutions

(希薄溶液中におけるポリメタクリル酸メチル鎖の収縮過程と凝集過程)

学位論文内容の要旨

高分子希薄溶液を θ -温度以下に急冷すると、高分子鎖はセグメント密度の高いグロビュールに収縮すると同時に、高分子鎖と高分子鎖の凝集により溶液の相分離も進行する。このため、高分子鎖のコイル-グロビュール転移を高分子鎖の凝集過程と分離して測定することはできなかった。また、相分離温度よりずっと低い温度に急冷した時の溶液の相分離は非常に速いので、その相分離過程はこれまで観測されることはなかった。しかし、1995年以降、酢酸イソアミルの単一溶媒や *t*-ブタノール+水 (2.5 vol%) の混合溶媒を用いると、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の希薄溶液の相分離は非常にゆっくり進行することが明らかになった。この性質を利用して、PMMA-酢酸イソアミルの溶液に対して、コイル-グロビュール転移曲線が静的光散乱により決定され、さらに PMMA 鎖の収縮過程と PMMA 鎖の凝集過程が数百分から数千分にわたり光散乱により高い精度で測定された。得られた転移曲線は Birshstein-Pryamitsyn(1991) の理論式 $\alpha^3 - \alpha - C(\alpha^3 - 1) = B(1 - \theta/T)m^{1/2}$ で解析された。ここで、 α は高分子鎖の膨張係数、 B 、 C はそれぞれ二体、三体相互作用に関する定数、 m は高分子の分子量、 θ はフローリーの θ -温度である。PMMA 鎖の収縮過程は時間のべき乗則で表わされ、単一の過程で収縮することが明らかにされた(1999)。PMMA 鎖の凝集はクラスターの形成過程として測定された。光散乱より得られたクラスターの平均の分子量 $\langle M \rangle_w$ と平均二乗半径 $\langle R^2 \rangle_z$ の成長は時間の指数関数で表わされて、 i 個と j 個の高分子からなるクラスター間の衝突係数が $i + j$ である Smoluchowski の凝集の式で解析された(1999,2001)。この解析から、PMMA 鎖の凝集は反応律速に支配されていることが示された。以上の実験結果は PMMA-酢酸イソアミルの系に特有な現象なのか、それとも高分子溶液に広く適用できるのかを明らかにすることを本研究の主な目的として、PMMA 溶液に対して静的光散乱実験を行なった。

溶媒として、酢酸イソアミルとは対照的に、*t*-ブタノール + 水 (2.5 vol%) の混合溶媒を用いた。試料として、分子量が $m \times 10^{-6} = 1.57, 2.84, 4.0, 12.2$ の PMMA を用いた。溶液の濃度 $c(10^{-4} \text{ g/cm}^3)$ がほぼ 0.6 から 6.0 の間にある 4 種類の希薄溶液を調製して、種々の温度で測定を行なった。それぞれの温度では、最初に高分子鎖が収縮し、その後に高分子鎖の凝集が観測された。

溶液を θ -温度 (41.5 °C) から様々な温度に急冷し、温度平衡に達する 30 分後から測定を開始して長時間にわたり測定を続けた。光散乱データはジンプロットを用いて解析し、高分子鎖の分子量 m と平均二乗回転半径 $\langle s^2 \rangle$ を時間の関数として決定した。分子量が $m \times 10^{-6} = 1.57, 2.84$ では急冷後急速に高分子鎖は収縮して、30 分後には膨張係数 $\alpha^2 (= \langle s^2 \rangle / \langle s^2 \rangle_0)$ は平衡値に達した。この値は上の Birshtein 等の理論式と一致した。分子量が $m = 4.0 \times 10^6$ では高分子が収縮して α^2 が平衡値に達するまで数百分、 $m = 1.22 \times 10^7$ では数千分から数万分を要した。 $m \times 10^{-6} = 4.0, 12.2$ の PMMA 鎖の収縮過程は分子量、急冷温度に依らず、時間 t の拡張指数関数 $\alpha^2 = \alpha^2_{\infty} + (1 - \alpha^2_{\infty}) \exp[-(t/\tau^*)^\beta]$ で表わされた。ここで、 τ^* 、 β 、 α^2_{∞} は定数で実験データから決定された。 β は温度、分子量に依存して 0.1 ~ 0.4 の値になった。上式は初期条件 $\alpha^2 = 1$ 、 $t = 0$ を満たしており、PMMA 鎖の収縮は単一過程で進行することがわかった。また、 α^2_{∞} は十分時間が経った時の平衡値で、Birshtein 等の理論式と一致した。酢酸イソアミル中での PMMA 鎖の収縮過程も解析の結果、同様に拡張指数関数 ($\beta \sim 0.2$) で表された。

次に、PMMA 鎖の凝集過程の測定をした。PMMA 鎖の凝集過程のみを適当な時間範囲で測定するために、分子量が $m = 1.57 \times 10^6$ の PMMA を用いた。濃度が 4 種類の希薄溶液 ($c(10^{-4} \text{ g/cm}^3) = 1.4 \sim 5.7$) を調製した。それらの溶液を θ -温度から 25.0、30.0、33.0°C にそれぞれ急冷し、温度平衡に達する 30 分後から測定を開始し、PMMA クラスターの分子量が約 2×10^8 になるまで測定を続けた。この測定には数百分から数千分を要した。光散乱データはギニエプロットで解析して、クラスターの $\langle M \rangle_w$ と $\langle R^2 \rangle_z$ を時間 t の関数として決定した。 $\langle M \rangle_w$ と $\langle R^2 \rangle_z$ を $\langle M \rangle_w \sim e^{Gt}$ 、 $\langle R^2 \rangle_z \sim e^{Ht}$ の関係式を用いて解析した。25°C と 30°C では初期過程のみこの関係式で表わされた。このとき、 G 、 H はともに濃度 c に比例し、それらの値は 25°C より 30°C の方が大きかった。33°C では全測定の時間範囲で、 $\langle M \rangle_w$ と $\langle R^2 \rangle_z$ は共にこの指数関数で表わされた。さらに、33°C でのクラスター形成過程は 25、30°C よりも速いことがわかった。 $\langle M \rangle_w$ の指数関数的な増大は、PMMA-酢酸イソアミルの系と同様に、Smoluchowski の凝集方程式で解析できて、PMMA 鎖の凝集は拡散律速凝集ではなく、反応律速凝集であることが判明した。

最後に、上で用いた混合溶媒中に含まれる少量の水の存在が PMMA 鎖の収縮過程に及ぼす影響を調べるために、 t -ブタノール単一溶媒中での PMMA 鎖の収縮過程を静的光散乱により測定した。分子量が $m = 1.22 \times 10^7$ の PMMA 試料を用いて、4 種類の濃度の希薄溶液を調製した。この系では混合溶媒を用いた系と比べると相分離速度が非常に速かった。しかし、 θ -温度 (66.0°C) から 49.5°C までの温度範囲に急冷しても、その後 3 時間は相分離の影響なしに単一高分子鎖の広がりを決定できた。その結果、急冷後 90 分以内に α^2 が平衡値に達することが判明した。この系における PMMA 鎖の収縮は混合溶媒を用いた系に比べて非常に速い。しかし、収縮速度が非常に異なるにも関わらず、平衡値での α^2 の挙動は混合溶媒を用いた系での α^2 の挙動と一致し、Birshtein 等の理論式で表された。即ち、混合溶媒中における 2.5 vol% の水の存在は、PMMA 鎖の収縮速度には決定的な影響を及ぼすが、コイル-グロビュール転移曲線にはほとんど影響しない。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 田 允 夫
副 査 教 授 山 岸 皓 彦
副 査 助 教 授 佐 々 木 直 樹
副 査 助 教 授 渡 邊 信 久

学 位 論 文 題 名

Kinetics of Chain Collapse and Chain Aggregation of Poly(methyl methacrylate) in Dilute Solutions

(希薄溶液中におけるポリメタクリル酸メチル鎖の収縮過程と凝集過程)

高分子希薄溶液を θ -温度から急冷すると、高分子鎖はコイル状態からグロビュール状態へと転移すると同時に、高分子鎖と高分子鎖の凝集により溶液の相分離も進行する。このため、高分子鎖のコイル-グロビュール転移と高分子鎖の凝集過程とを分離して測定することは非常に難しかった。また、相分離が急速に進行することも測定を困難にした。しかし、最近、酢酸イソアミルの単一溶媒や t -ブチルアルコール + 水 (2.5 vol%) の混合溶媒を用いると、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の希薄溶液の相分離は非常にゆっくり進行することが明らかになった。この性質を利用して、PMMA - 酢酸イソアミルの溶液に対して、静的光散乱測定によりコイル-グロビュール転移曲線、PMMA 鎖の収縮過程、PMMA 鎖の凝集過程が明らかにされた。

本研究は、この実験結果は PMMA-酢酸イソアミルの系に特有な現象なのか、それとも高分子溶液に広く適用できる普遍的な現象なのかを明らかにすることを目的とした。そのために、酢酸イソアミルとは性質が全く異なる溶媒として、 t -ブチルアルコール + 水 (2.5 vol%) の混合溶媒を用いて、PMMA 溶液に対して静的光散乱実験を行なった。

試料として、分子量が $m \times 10^6 = 1.57, 2.84, 4.0, 12.2$ の PMMA を用いた。濃度 $c(\text{g}/\text{cm}^3)$ がほぼ 0.6×10^{-4} から 6.0×10^{-4} の間にある 4 種類の希薄溶液を調製して、種々の温度で測定を行なった。それぞれの温度では、最初に高分子鎖が収縮し、その後高分子鎖の凝集が観測された。

溶液を θ -温度 (41.5 °C) から様々な温度に急冷し、その後の散乱光強度を長時間にわたり測定して、PMMA 鎖の平均二乗回転半径 $\langle s^2 \rangle$ を時間の関数として決定した。分子量 m が 1.57×10^6 と 2.84×10^6 の PMMA では急冷後急速に高分子鎖は収縮して、30 分後には膨張係数 $\alpha^2 (= \langle s^2 \rangle / \langle s^2 \rangle_0)$ は平衡値に達した。 α^2 の挙動は Birshstein-Pryamitsyn の理論式と一致した。分子量が 4.0×10^6 の PMMA では高分子鎖が収縮して α^2 が平衡値に達するまでに数百分、分子量が 1.22×10^7 では数千分から数

万分を要した。これらの PMMA 鎖の収縮過程 $\alpha^2 = \alpha^2(t)$ は分子量、急冷温度に依らず、時間 t の拡張指数関数で表わされた。得られた $\alpha^2 = \alpha^2(t)$ の式は初期条件 $\alpha^2 = 1, t = 0$ を満たしており、PMMA 鎖の収縮は単一過程で進行することがわかった。

次に、PMMA 鎖の凝集過程の測定をした。適当な時間範囲で測定ができるように、分子量が 1.57×10^6 の PMMA を用い、濃度 $c(\text{g}/\text{cm}^3)$ が $1.4 \times 10^{-4} \sim 5.7 \times 10^{-4}$ の範囲の 4 種類の希薄溶液を調製した。それらの溶液を θ -温度から 25.0、30.0、33.0°C にそれぞれ急冷し、その後の散乱光強度の測定を、PMMA クラスターの分子量が約 2×10^8 になるまで続けた。この測定には数百分から数千分を要した。光散乱データはギニエプロットで解析して、クラスターの平均重量分子量 $\langle M \rangle_w$ と z -平均二乗半径 $\langle R^2 \rangle_z$ を時間 t の関数として決定した。クラスターのサイズは指数関数的に生長すると仮定して、 $\langle M \rangle_w \sim e^{Gt}$ 、 $\langle R^2 \rangle_z \sim e^{Ht}$ の関係式を用いて解析した。25°C と 30°C では初期過程のみこの関係式で表わされた。このとき、 G 、 H はともに濃度 c に比例した。33°C では全測定の時間範囲で、 $\langle M \rangle_w$ と $\langle R^2 \rangle_z$ は共にこの指数関数で表わされた。 $\langle M \rangle_w$ の指数関数的な増大を、Smoluchowski の凝集方程式と比較して、PMMA 鎖の凝集は拡散律速凝集ではなく、反応律速凝集であることを明らかにした。

最後に、上で用いた混合溶媒中に含まれる少量の水の存在が PMMA 鎖の収縮過程に及ぼす影響を調べるために、 t -ブチルアルコール単一溶媒中での PMMA 鎖の収縮過程を分子量が 1.22×10^7 の試料を用いて測定した。この系では相分離速度が非常に速かったが、 θ -温度 (66.0°C) から 49.5°C までの温度範囲に急冷した場合、その後 3 時間は相分離の影響なしに α^2 を決定できた。その結果、急冷後 90 分以内に α^2 が平衡値に達することを明らかにした。しかし、収縮速度が非常に速いにも関わらず、 α^2 の平衡値の挙動は混合溶媒中での α^2 の挙動と一致し、Birshtein-Pryamitsyn の理論式で表された。

以上の実験とデータの解析より、 t -ブチルアルコール + 水 (2.5vol%) の混合溶媒中での PMMA 鎖のコイル-グロビュール転移、収縮過程、PMMA 鎖同士の凝集過程は、酢酸イソアミル中の PMMA 鎖の挙動と本質的に同じであることを明らかにし、高分子溶液に普遍的な現象であると推定した。この結論は、生体高分子を含む線状高分子鎖の形態変化、クラスター凝集過程に関して新しい知見を提供している。よって審査員一同は申請者が博士 (理学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認める。