

学 位 論 文 題 名

Kinetic and Equilibrium Properties of Polymer Chains
in Dilute Solutions Far Below the θ -Temperature(θ 温度以下における希薄溶液中の高分子鎖の挙動)

学位論文内容の要旨

高分子希薄溶液を相分離温度以下に急冷すると、単一高分子鎖の収縮(コイル-グロビュール転移)と、高分子鎖間の凝集が起こる。近年、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)の希薄溶液では、溶媒によっては非常にゆっくり相分離が進行することが明らかとなり、この特性を利用して、高分子鎖の収縮と凝集の実験が行われてきた。静的光散乱の実験では、高分子鎖の収縮過程と凝集過程はそれぞれ膨張係数 $\alpha^2 = \langle s^2 \rangle / \langle s^2 \rangle_0$ と高分子クラスターの重量平均分子量 $\langle M \rangle_w$ の時間発展として求められる。ここで $\langle s^2 \rangle$ は単一高分子鎖の平均二乗回転半径、 $\langle s^2 \rangle_0$ は θ 温度での値を示す。本研究では、静的光散乱実験により、高分子鎖の収縮と凝集に関する未解決の問題を解明し、さらに新たな現象を見出した。本論文は五つの章より構成されている。第一章では、本研究の目的と意義を従来の研究をふまえて説明した。第二章では、実験により得られたコイル-グロビュール転移曲線を理論と厳密に比較した。第三章では、高分子鎖の収縮速度と凝集速度の関係を光散乱実験により明らかにした。第四章では、温度を段階的に変化させて高分子鎖の収縮過程を測定し、収縮した高分子鎖の挙動とガラス物質の挙動の類似性を議論した。PMMA の希薄溶液の温度を下げていくと、散乱光の挙動がある温度で急激に変化することを見出した。第五章ではこの現象について考察した。

コイル-グロビュール転移曲線は、温度 T と分子量 m を含む変数 $(1 - \theta/T)m^{1/2}$ と膨張係数 α^2 の関係として表される。高分子-溶媒の特異性は、理論ではセグメント間の第二ビリアル係数 v 、第三ビリアル係数 w として取り入れられる。従来、コイル-グロビュール転移曲線の実験と理論の比較では、 α^2 と $(1 - \theta/T)m^{1/2}$ の関係のみが問題とされ、 v と w の値の検討は行われなかった。本研究では、分子量 $10^{-6}m = 6.4$ と 11.4 の PMMA とアセトニトリルの溶液に対して光散乱測定を行いコイル-グロビュール転移曲線を決定した。この曲線の挙動は、Birshtein-Pryamitsyn 及び Grosberg-Kuznetsov の理論と一致し、その際得られた v と w の値は別の異なる実験方法により得られた値とほぼ一致した。この一致により、これらの理論の妥当性が初めて示された。

PMMA 希薄溶液の相分離速度は、系の特異性と分子量に大きく依存するが、 10^{-4} g/cm^3 程度の濃度領域では、高分子鎖の収縮がほぼ終了した頃から鎖の凝集が始まる。高分子鎖の

収縮速度と凝集速度には密接な関係が予想されるが、それを定量的に明らかにするには、異なる溶液について鎖の収縮と凝集を、分子量などの条件を同じにして実験する必要がある。本研究では、アセトニトリル及びアセトニトリル+水 (10 vol%) 混合溶媒中における PMMA 鎖の収縮過程と凝集過程を調べた。アセトニトリル中ではこれらの二つの過程は非常に遅いが、水を加えることにより速くなる。分子量が $10^{-6}m = 6.4$ と 11.4 の PMMA を用いた収縮過程の実験では、アセトニトリル+水 (10 vol%) 中の方が収縮速度は分子量によらずほぼ 10 倍速かった。分子量が $m = 6.4 \times 10^6$ の PMMA を用いた凝集過程の実験でも、混合溶媒中の方が同様にほぼ 10 倍速かった。この実験により、高分子鎖の収縮過程と凝集速度の定量的な関係が初めて明らかになった。

tert-ブチルアルコール+水 (2.5 vol%) 混合溶媒中では分子量の高い PMMA 鎖の収縮過程は非常に遅く、温度によっては平衡のグロビュール状態に達するのに数日を要する。この混合溶媒中で分子量 $m = 1.05 \times 10^7$ の PMMA 鎖を 37.0°C のグロビュール状態に短時間で到達させるために、 θ 温度 (41.5°C) から 25.0°C へ急冷し、一定時間保存の後、 37.0°C へ昇温した。しかし、予想に反して、高分子鎖は昇温後、 37.0°C の平衡の大きさを超えて膨張し、その後ゆっくり収縮しながら平衡状態に近づいたので、時間の短縮にはならなかった。こうしたオーバーシュートは、ガラス転移点 T_g 以下でのガラスの体積回復挙動に類似している。

ガラス状物質は T_g 以下での長時間の緩和 (エイジング) に関して、三段階で温度を変化させる測定により様々な知見が得られている。本研究でも分子量が $m = 1.05 \times 10^7$ の希薄溶液について同様の温度変化の実験をした。最初に希薄溶液を θ 温度から温度 T_1 に急冷して 24 時間保存し、次に温度を T_2 に変えて 48 時間保存し、最後に温度を T_1 に戻して約 50 時間保存した。この間、光散乱の測定を行い、膨張係数 α^2 を最初の急冷時からの時間 t の関数として求めた。 α^2 vs t のプロットは三段階の温度変化に対応して三つの領域に分かれる。 $T_1 = 37.0^\circ\text{C}$, $T_2 = 25.0^\circ\text{C}$ の場合には、中間の領域を除いて、最初と最後の領域をつなげると、プロットは滑らかに接続した。すなわち、ガラス状物質と同様のメモリー効果が観測された。 $T_1 = 25.0^\circ\text{C}$, $T_2 = 37.0^\circ\text{C}$ の場合にはエイジングの加速が観測された。

分子量 $m = 1.22 \times 10^7$ の PMMA と tert-ブチルアルコールの希薄溶液 ($c = 2.4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$) では、相分離の挙動が 60.0°C と 47.0°C では大きく異なり、その違いは散乱光強度の角度依存性に反映することが報告されている。本研究では、分子量 $m = 1.4 \times 10^7$ の PMMA と tert-ブチルアルコールの希薄溶液 ($c = 0.93 - 3.87 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$) を 47.0°C 付近へ急冷し、散乱光の角度依存性とその時間発展を測定した。 47.5°C と 46.5°C の狭い温度幅で、散乱光の挙動が大きく変化することが示された。 46.5°C では、低角の散乱光が急激に増大することが測定された。この温度は相分離温度よりも約 16 K 低く、相分離機構の変化と関連して解析を試みた。

学位論文審査の要旨

主査	教授	龔	劍	萍
副査	教授	新	田	勝
副査	助教授	佐々木	直	樹
副査	助教授	古	川	英

学位論文題名

Kinetic and Equilibrium Properties of Polymer Chains in Dilute Solutions Far Below the θ -Temperature

(θ 温度以下における希薄溶液中の高分子鎖の挙動)

本論文には、 θ 温度以下、さらに相分離温度以下で高分子希薄溶液に対して光散乱測定を行い、単一高分子鎖の収縮(コイル-グロビュール転移)と、高分子鎖同士の凝集について得られた研究成果が述べられてある。第一章の序論、第二章から第五章までの本論、第六章の結論から構成される。その要旨は以下の通りである。

第二章では、実験により得られたコイル-グロビュール転移曲線と理論の厳密な比較が行われた。コイル-グロビュール転移曲線における高分子-溶媒の特異性は、理論的にはセグメント間の第二ビリアル係数 v 、第三ビリアル係数 w として導入される。従来のコイル-グロビュール転移の実験と理論の比較では、転移曲線の関数形の議論はされてきたが、 v と w の値の検討は行われなかった。本論文では、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)とアセトニトリルの溶液に対して光散乱測定を行いコイル-グロビュール転移曲線を決定した。この曲線をBirshtein-Pryamitsyn及びGrosberg-Kuznetsovの理論と比較して v と w を求め、これらの理論の妥当性を初めて明らかにした。

第三章では、高分子鎖の収縮速度と凝集速度の関係が実験によって明瞭に示された。相分離温度以下では、一本の高分子鎖の収縮と高分子鎖同士の凝集が競合的に起こりうる。高分子鎖の収縮速度と凝集速度には密接な関係が予想されてきた。それを定量的に明らかにするため、本論文では、アセトニトリル及びアセトニトリル + 水 (10 vol%) 混合溶媒中のPMMA鎖の収縮過程と凝集過程を、分子量などの条件を同じにして静的光散乱により測定した。アセトニトリル中ではこれらの二つの過程は非常に遅いが、水を加えると速くなる。高分子鎖の収縮過程と凝集過程は、どちらも混合溶媒中において約10倍速いことが明らかにされ、これらの過程の定量的な関係が初めて確かめられた。

第四章では、温度を段階的に変化させて高分子鎖の収縮過程を測定し、収縮した高分子鎖の挙動とガラス状物質の挙動との類似性が見出された。tert-ブチルアルコール + 水 (2.5 vol%) 混合溶媒中では分子量の高いPMMA鎖の収縮過程は非常に遅い。そこで、この混合溶媒中で分子量 $m = 1.05 \times 10^7$ のPMMA鎖に対して温度変化を θ 温度 (41.5 °C) $\rightarrow$ 25.0 °C $\rightarrow$ 37.0 °C の二段階で与えることにより、37.0 °C での平衡グロビュール状態に短時間で到達させることを試みた。その結果、高分子鎖は二段目の昇温後、37.0 °Cの平衡の大きさを超えて膨張し、その後ゆっくり収縮しながら平衡状態に近づくことを見出した。このオーバーシュート挙動とガラス転移点 T_g 以下でのガラスの体積回復挙動の類似性に着目して、ガラス状物質のエージングに関してよく行われている実験と同様な実験を、分子量が $m = 1.05 \times 10^7$ のPMMA希薄溶液に対し行った。最初に希薄溶液を θ 温度から温度 T_1 に急冷して24時間保存し、次に温度を T_2 に変えて48時間保存し、最後に温度を T_1 に戻して約50時間保存した。この間、希薄溶液からの光散乱の測定を行い、高分子の広がりを表す膨張係数 α^2 を最初の急冷時からの時間 t の関数として決定した。 α^2 は T_1 , T_2 , T_1 の三つの温度領域で特徴ある挙動をすることを明らかにした。 $T_1 = 37.0$ °C, $T_2 = 25.0$ °C の場合には、中間の領域を除いて、最初と最後の領域をつなげると、プロットは滑らかに接続した。即ち、ガラス状物質と同様のメモリー効果が見出された。

第五章では、PMMAの希薄溶液の温度を相分離温度以下に下げていくと、散乱光の挙動がある温度で急激に変化する現象が見出された。すなわち分子量 $m = 1.4 \times 10^7$ のPMMAとtert-ブチルアルコールの希薄溶液 (濃度範囲 $0.93 - 3.87 \times 10^{-4}$ g/cm³) を47.0 °C付近へ急冷し、散乱光の角度依存性とその時間発展を測定すると、47.5 °Cと46.5 °Cの狭い温度幅で、散乱光の挙動が大きく変化することが示された。46.5 °Cでは、低角の散乱光が急激に増大し、さらに散乱光強度が急激に時間発展することが測定された。この温度は相分離温度よりも約16 K低く、相分離機構の変化と関連して解析が行われた。

著者は、希薄溶液中における高分子鎖のコイル-グロビュール転移と相分離過程に関して系統的な実験を行い、非平衡状態にある高分子鎖の特徴的な挙動を明らかにした。これらの研究は単一高分子鎖の特性に関する新たな知見を提供すると同時に非平衡高分子希薄溶液の研究に新たな展望を与えた。よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格があるものと認める。