〔総 合 論 文〕

星型および櫛型高分子の希薄溶液物性

中村 洋

(受付 2000 年 4 月 4 日・審査終了 2000 年 5 月 16 日)

要 旨 星型高分子溶液における排除体積効果を調べるために、4 本腕と 6 本腕星型ポリスチレン試料を調製し、シータ溶媒中と良溶媒中における平均自乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ 、固有粘度 $[\eta]$ 、第 2 および第 3 ビリアル係数 (それぞれ A_2 , A_3) を分子量と温度の関数として決定した。これらの星型高分子と直鎖に対する回転半径膨張因子の 2 乗 α_s^2 対排除体積パラメーター z の関係はほとんど一致した。良溶媒中の貫入度関数 Ψ は腕の本数とともに増加した。 α_s^2 対 z と Ψ 対 α_s^3 の関係は 1 次摂動展開理論とモンテカルロシミュレーションによる $z \gg 1$ における挙動を内挿した式によって定量的に表された。また、側鎖重合度が 15 と 33 のポリスチレンからなるポリマクロモノマーを合成し、これらの溶液挙動を調べた。これらのポリマーのシクロヘキサン溶液の A_2 は分子量に関係なく 34.5°C で 0 となった。良溶媒中とシータ溶媒中における $\langle S^2 \rangle$ と $[\eta]$ のデータをみみず鎖モデルに基づき解析した。その結果、シータ溶媒中では Kuhn のセグメント長 λ^{-1} が側鎖長とともに大きくなり、直鎖の 8~10 倍になった。良溶媒中では排除体積効果の考慮が不可欠であり、 λ^{-1} がシータ溶媒中の約 1.5 倍となることがわかった。また、 $[\eta]$ のデータ解析において、鎖の末端効果が無視できないことが明らかにされた。

1 序

分岐高分子の溶液研究は古くから行われてきた^{1),2)}。しかしながら、その溶液データの解釈は直鎖高分子に比べて精密でない。分岐構造の多様性がその原因の 1 つにあるが、排除体積効果の定量的な議論が欠如している。排除体積効果を研究するためには分岐構造が規定された高分子について、広い分子量範囲にわたる、溶媒条件を変化させた溶液データが必要である。本研究ではアニオン重合法により構造が制御された星型および櫛型高分子を合成し、分子量の異なる試料を調製した。それらの試料に対し、光散乱、粘度測定を行い、良溶媒および Θ 溶媒中の希薄溶液物性について検討した。

Fig. 1 の A は各結合点に $(f-2)$ 本の側鎖が結合している櫛型高分子を模式的に表す (図は $f=4$ の場合)。結合点の数を p とし、結合点間を結ぶ部分鎖の経路長を L_{con} 、側鎖の経路長を L_{side} とする。このとき、直鎖 (B) は $f=2$ あるいは $r(=L_{side}/L_{con})=0$ の場合とみなされる。また、星型高分子 (C) は $p=1$, $r=1$ の場合とみなされる。つまり、星型高分子は櫛型高分子の一種と考えることができる。一方で p と r が非常に大きいとき、図中の D で示すようなボトルブラシ状となる。最近高重合体の生成が可能になったポリマク

ロモノマーはこれに当てはまる。本報では図中の C と D に相当する高分子について行った最近の研究について述べる。

2 星型高分子

アニオン重合法によって直鎖高分子を合成し、末端がリビングの状態でクロロシランなどのカップリング剤を加えることにより、腕の長さの一定な星型高分子を合成することができる³⁾。Roovers ら³⁾ と Fetters ら⁴⁾ はこの方法により腕の本数の異なる星型ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレンを合成し、種々の測定を行った。これにより星型高分子の溶液物性の概要が明らかに

中村 洋 (NAKAMURA Yo)
大阪大学大学院理学研究科・助手
(560-0043 豊中市待兼山町 1-1)
1986 年大阪大学理学部卒, 1992 年
大阪大学大学院理学研究科高分子学
専攻博士課程修了, 同年から現職,
1998~1999 年アラバマ大学バーミ
ングハム校客員研究員。

Fig. 1. Schematic representations for linear, comb, star, and bottle-brush polymers.

された。

筆者ら⁵¹⁻⁸⁾は星型高分子の溶液物性における排除体積効果を調べるために、4本腕と6本腕の星型ポリスチレンを合成し、 θ および良溶媒系に対する光散乱、固有粘度測定を行った。

2.1 実験

2.1.1 星型ポリスチレン試料 *sec*-ブチルリチウムを開始剤として腕に当たる直鎖ポリスチレンを合成した。これにカップリング剤である1,2-ビス(トリクロロシリル)エタンを加え、4本腕星型ポリスチレンを得た。このカップリング剤は6官能性であるが、ベンゼン環の立体障害により、1つのSi原子に2本以上のポリスチレン鎖が結合しないことが知られている⁹⁾。また、6本腕星型ポリスチレンは、カップリング反応の前に各末端に数単位のイソブレンを導入し、立体障害を緩和することによって合成した。カップリング剤に対し、リビングポリスチレンを過剰に加えたため、粗生成物は星型高分子と遊離直鎖の混合物となった。これに分別沈殿を繰り返すことにより、未反応の直鎖ポリスチレンを取り除いた。4本腕星型ポリスチレン試料の一部は京大化学研究所の渡辺宏博士により提供された。

2.1.2 測定 光散乱測定はFICA-50光散乱光度計を用いて行った。入射光波長は436および546 nmの水銀輝線を用い、散乱角 $15 \sim 150^\circ$ の範囲で測定した。固有粘度測定にはUbbelohde型毛管粘度計を用いた。

Fig. 2. Concentration dependence of Kc/R_0 for six-arm star polystyrene with $M_w = 116 \times 10^4$ in cyclohexane at the indicated temperatures [Reproduction from *Macromolecules* **32**, 7430-7436. Copyright 1999 Am. Chem. Soc.].

2.2 結果

2.2.1 シクロヘキサン溶液 Fig. 2に一例として重量平均分子量 M_w が 11.6×10^5 の6本腕星型ポリスチレン-シクロヘキサン溶液に対する光散乱データ⁷⁾を示す。図中で K は光学定数、 c は高分子質量濃度、 R_0 は角度 0° へ外挿した過剰還元散乱光強度を示す。濃度 c が 0 へ近

づくとともに縦軸の量は $1/M_w$ へ収れんする。

得たデータを次式に基づく Bawn プロット^{10), 11)} を用いて解析した。

$$S(c_1, c_2) = \frac{(Kc/R_0)_{c=c_2} - (Kc/R_0)_{c=c_1}}{c_2 - c_1} \\ = 2A_2 + 3A_3(c_1 + c_2) + \dots \quad (1)$$

式中で $(Kc/R_0)_{c=c_i}$ ($i=1, 2$) は異なる質量濃度 c_i における (Kc/R_0) の値を、 A_2 と A_3 はそれぞれ第2, 第3ビリアル係数を表す。各温度における $S(c_1, c_2)$ 対 $(c_1 + c_2)$ のプロットは直線に従い、 $(c_1 + c_2) = 0$ の切片と初期勾配より、式(1)に基づき A_2 と A_3 をそれぞれ求めた。

Fig. 3 は分子量の異なる 6 本腕星型ポリスチレン 7 試料に対する A_2 の温度依存性⁷⁾ を示す。図より、 A_2 は温度とともに増加し、 $M_w > 5 \times 10^5$ では 34.5°C でほぼ 0 になる。4 本腕星型ポリスチレンのシクロヘキサン溶液⁵⁾ についても $M_w > 8 \times 10^5$ でこの温度で A_2 がほぼ 0 となった。ここでは十分高分子量で A_2 が 0 となる 34.5°C をシータ点と定義する。シータ点における 6 本腕星型ポリス

Fig. 3. Temperature dependence of A_2 for six-arm star polystyrene with the indicated M_w in cyclohexane [Reproduction from *Macromolecules* 32, 7430–7436. Copyright 1999 Am. Chem. Soc.]. The vertical line indicates 34.5°C (the theta temperature).

チレン試料の A_2 は分子量が低くなるとともに正の有限値となるが、同様の現象は分岐高分子溶液一般に知られる¹²⁾。この原因については 3 体セグメント相互作用の効果、末端基からの影響の 2 つが考えられるが、どちらがより重要であるかについてはわかっていない。直鎖オリゴマーに観測されている同様の事実は後者の影響として解釈されている¹³⁾。

Fig. 4 に 6 本腕星型ポリスチレンの A_3 の温度依存性⁷⁾ を示す。シータ点近傍で A_3 が極小値を示している。同様の傾向は直鎖ポリスチレン-シクロヘキサン溶液¹⁴⁾、4 本腕星型ポリスチレン-シクロヘキサン溶液⁵⁾ についても見られた。シータ点 (34.5°C) での A_3 を M_w に対してプロットしたのが Fig. 5 である。直鎖¹⁴⁾、4 本腕星型⁵⁾、6 本腕星型⁷⁾ ポリスチレンについて、シータ点での A_3 が正で、ほぼ $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^6 \text{ mol g}^{-3}$ となる。これは少なくともシータ点近傍での A_3 に対して 2 体クラスター近似が成立しないことを示す。

Fig. 6 にシータ点での z -平均自乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_z$ の分子量依存性を示す。黒丸、半黒丸、白丸はそれぞれ直鎖¹⁵⁾、4 本腕星型⁵⁾、6 本腕星型⁷⁾ ポリスチレンに対するデータ

Fig. 4. Temperature dependence of A_3 for six-arm star polystyrene with the indicated M_w in cyclohexane [Reproduction from *Macromolecules* 32, 7430–7436. Copyright 1999 Am. Chem. Soc.].

Fig. 5. Molecular weight dependence of A_3 for six-arm star polystyrene⁷ (○), four-arm star polystyrene⁵ (●), and linear polystyrene¹⁵ (●) in cyclohexane at 34.5°C [Reproduction from *Macromolecules* 32, 7430-7436. Copyright 1999 Am. Chem. Soc.].

Fig. 7. Molecular weight dependence of $[\eta]$ for six-arm star polystyrene⁷ (○), four-arm star polystyrene⁵ (●), and linear polystyrene¹⁵ (●) in cyclohexane at 34.5°C.

Fig. 6. Molecular weight dependence of $\langle S^2 \rangle_z$ for six-arm star polystyrene⁷ (○), four-arm star polystyrene⁵ (●), and linear polystyrene¹⁵ (●) in cyclohexane at 34.5°C.

を示す。それぞれの高分子に対するデータ点は次式で表される傾き 1.0 の直線

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle_z &= 8.35 \times 10^{-18} M_w (\text{cm}^2) \quad (\text{linear}) \\ \langle S^2 \rangle_z &= 5.3 \times 10^{-18} M_w (\text{cm}^2) \quad (4\text{-arm star}) \\ \langle S^2 \rangle_z &= 4.1 \times 10^{-18} M_w (\text{cm}^2) \quad (6\text{-arm star}) \end{aligned}$$

でよく表される。それぞれの式中の係数より、星型高分子の $\langle S^2 \rangle_z$ の直鎖のそれに対する比 $g_s [= \langle S^2 \rangle_z (\text{star}) /$

$\langle S^2 \rangle_z (\text{linear})]$ を求めた。その結果 4 本腕および 6 本腕星型ポリスチレンに対する g_s をそれぞれ 0.63, 0.49 と求めた。Gauss 鎖に対する g_s の値は次の Zimm-Stockmayer の式¹⁶⁾ より計算でき、

$$g_{so} = (3f - 2) / f^2 \quad (2)$$

4 本腕および 6 本腕星型鎖に対しそれぞれ 0.625 と 0.444 の値を与える (f は腕の本数, 下付の 0 は非摂動状態を示す)。前者は筆者らの値と近いが、後者は実験値に比べやや小さい。シタ溶媒中の $f > 6$ の星型高分子の g_{so} が式(2) で計算される値よりも系統的に大きくなることは実験的に知られていることである^{3), 4)}。

Fig. 7 にシクロヘキサン (34.5°C) 中の直鎖¹⁵⁾, 4 本腕星型⁵⁾, 6 本腕星型⁷⁾ ポリスチレンの固有粘度 $[\eta]$ の分子量依存性を示す。記号は Fig. 6 と同じである。十分高分子量領域におけるそれぞれの高分子に対するデータ点は次式で表される傾き 0.5 の直線に従っている。

$$\begin{aligned} [\eta] &= 8.8 \times 10^{-2} M_w^{0.5} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) \quad (\text{linear}) \\ [\eta] &= 6.6 \times 10^{-2} M_w^{0.5} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) \quad (4\text{-arm star}) \\ [\eta] &= 5.5 \times 10^{-2} M_w^{0.5} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) \quad (6\text{-arm star}) \end{aligned}$$

上式中の係数より 4 本腕および 6 本腕星型ポリスチレンに対する $g_\eta [= [\eta] (\text{star}) / [\eta] (\text{linear})]$ をそれぞれ 0.75, 0.63 と求めた。Zimm-Kilb の理論¹⁷⁾ は非摂動の屈曲性星型高分子の g_η に対し、0.824 ($f=4$) と 0.705 ($f=6$) を予言したが、理論値は実験値よりもかなり大きい。

4 本腕および 6 本腕星型ポリスチレン-シクロヘキサン溶液 (34.5°C) の Flory 粘度因子 $\Phi [= [\eta] M_w / (6 \langle S^2 \rangle^{3/2})]$ の平均値はそれぞれ $3.7 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$, 4.5×10^{23}

Fig. 8. Molecular weight dependence of $\langle S^2 \rangle_z$ for six-arm star polystyrene⁸ (○), four-arm star polystyrene⁶ (●), and linear polystyrene¹⁵ (●) in benzene at 25°C.

Fig. 9. Molecular weight dependence of $[\eta]$ for six-arm star polystyrene⁸ (○), four-arm star polystyrene⁶ (●), and linear polystyrene¹⁵ (●) in benzene at 25°C.

mol^{-1} となった。これらは直鎖ポリスチレン-シクロヘキサン溶液について知られる値¹⁵⁾ $2.4 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ よりも大きく、腕の本数の増加とともに剛体球に対する値 $9.23 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ に近づく。

2.2.2 ベンゼン溶液 Fig. 8 にベンゼン (25°C) 中の直鎖¹⁵⁾、4 本腕星型⁶⁾、6 本腕星型⁸⁾ ポリスチレンの $\langle S^2 \rangle_z$ の分子量依存性を示す。それぞれの高分子に対するデータ点は次式で表される傾き 1.19 の直線

$$\begin{aligned}\langle S^2 \rangle_z &= 1.47 \times 10^{-18} M_w^{1.19} (\text{cm}^2) \quad (\text{linear}) \\ \langle S^2 \rangle_z &= 8.9 \times 10^{-19} M_w^{1.19} (\text{cm}^2) \quad (4\text{-arm star}) \\ \langle S^2 \rangle_z &= 6.6 \times 10^{-19} M_w^{1.19} (\text{cm}^2) \quad (6\text{-arm star})\end{aligned}$$

でよく表される。上式中の係数より計算した 4 本腕および 6 本腕星型ポリスチレンに対する g_s はそれぞれ 0.61, 0.45 となる。これらの値はシクロヘキサン溶液に対する値あるいは式(2)より求めた値に近い。

Fig. 9 に同溶液中の直鎖¹⁵⁾、4 本腕星型⁶⁾、6 本腕星型⁸⁾ ポリスチレンの $[\eta]$ の分子量依存性を示す。いずれの高分子に対するデータも次式で表すように傾き 0.75 の直線に従う。

$$\begin{aligned}[\eta] &= 8.2 \times 10^{-3} M_w^{0.75} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) \quad (\text{linear}) \\ [\eta] &= 5.6 \times 10^{-3} M_w^{0.75} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) \quad (4\text{-arm star}) \\ [\eta] &= 4.7 \times 10^{-3} M_w^{0.75} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) \quad (6\text{-arm star})\end{aligned}$$

これらの式より、4 本腕および 6 本腕星型ポリスチレンに対する g_η をそれぞれ 0.68, 0.47 と求めた。 g_s とは異

なり、良溶媒中の g_η はシータ溶媒中の値よりも幾分小さくなる。

ベンゼン中の 4 本腕および 6 本腕星型ポリスチレンに対する $\phi/10^{23}$ は測定範囲内でほとんど分子量によらず、それぞれ 2.8, 3.6 (mol^{-1}) の平均値を与えた。これらはシクロヘキサン中の値よりも小さく、直鎖ポリスチレン-ベンゼン溶液に対する値 $1.8^{15)}$ よりも大きい。

Fig. 10 に各ポリスチレンのベンゼン溶液^{6), 8), 15)} の A_2 の分子量依存性を示す。腕の本数の増加に伴い、 A_2 が減少することがわかる。直鎖と 4 本腕星型ポリスチレンに対するデータは傾き -0.25 の直線に従う。これらの直線より、4 本腕星型ポリスチレンに対する $A_2(\text{star})/A_2(\text{linear})$ を 0.89 と決めた。6 本腕星型ポリスチレンに対するデータ点は M_w が 5×10^5 以下ではやや傾斜が大きい、これ以上では傾き -0.25 の直線に従う。この直線領域での $A_2(\text{star})/A_2(\text{linear})$ は 0.72 と求められた。

Fig. 11 に A_3 の分子量依存性^{6), 8), 18)} を示す。 A_2 同様、腕の本数の減少とともに A_3 が減少することがわかる。低分子量領域ではいずれの高分子に対するデータ点も下に凸の曲線に従うが、十分分子量が高くなると傾き 0.6 の直線に従う。この直線領域における 4 本および 6 本腕星型ポリスチレンに対する $A_3(\text{star})/A_3(\text{linear})$ はそれぞれ 0.85, 0.68 となった。

Fig. 12 に $\Gamma = A_3/(A_2^2 M_w)$ で定義する還元第 3 ビリアル係数の分子量依存性を示す。一定分子量で比較すると、腕の本数の増加とともに Γ が増加している。剛体球に対する Γ は 0.625 と知られており、 f の増加とともにこの値に近づいていくことが予想される。直鎖に対する Γ

Fig. 10. Molecular weight dependence of A_2 for six-arm star polystyrene⁸ (○), four-arm star polystyrene⁶ (●), and linear polystyrene¹⁵ (●) in benzene at 25°C.

Fig. 11. Molecular weight dependence of A_3 for six-arm star polystyrene⁸ (○), four-arm star polystyrene⁶ (●), and linear polystyrene¹⁵ (●) in benzene at 25°C.

は分子量無限大の極限で、剛体球に対する値に近づいていくことが Stockmayer-Casassa の理論¹⁹⁾ によって予言されている。星型鎖に対する値も分子量が大きくなるとともにこの値に近づいていくと思われる。

2.3 考察

2.3.1 シータ点近傍における 3 体セグメント相互作用 単一接触のみを考慮した 1 次摂動理論^{20), 21)} によると、シータ点における A_3 は 3 体クラスター積分 β_3 を用いて、

$$A_3 = N_A^2 n^3 \beta_3 / (3 M^3) \quad (3)$$

で与えられる。式中、 N_A はアボガドロ定数、 n は 1 分子中のセグメント数、 M は分子量を表す。式(3) はシータ点での A_3 に分子量依存性がないことを予想し、Fig. 5 の挙動を説明する。また式(3) は高分子の幾何構造に

Fig. 12. Plots of Γ vs. M_w for six-arm star polystyrene⁸ (○), four-arm star polystyrene⁶ (●), and linear polystyrene¹⁵ (●) in benzene at 25°C.

依存せず、シータ点での A_3 が直鎖、4 本腕、6 本腕星型鎖で変わらないことと矛盾しない。式(3) とシータ点における A_3 の値 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^6 \text{ mol g}^{-3}$ を用いて β_3 を $4 \times 10^{-45} \text{ cm}^6$ と見積もった。

2 体クラスター積分 β_2 と β_3 を考慮した摂動展開理論²¹⁾ によれば、シータ点近傍の A_2 は次のように表される。

$$A_2 = \frac{N_A n^2}{2 M^2} \left\{ \beta + \frac{4\sqrt{f}}{\sqrt{n}} [(f-1)(2-\sqrt{2})-2] \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \beta_3 + \dots \right\} \quad (4)$$

式中で β は $\beta_2 + C\beta_3$ で表される有効 2 体クラスター積分 (C は定数)、 b はセグメント長である。式(4) よりシータ点は β が 0 となる点、すなわち負の β_2 と正の β_3 が打ち消しあう点として理解できる。有限の分子量においては式(4) 中の β_3 の項がシータ温度で正となり、 A_2 が正となる。これは 6 本腕星型ポリスチレン溶液の A_2 の挙動と一致する。しかしながら、定量的な考察には、鎖(腕)の末端基の影響も考慮する必要があると思われる。

平均自乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ に対する同様の摂動展開理論⁵⁾ は次のように書かれる。

$$\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0 \left[1 + K_f z + K'_f \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^3 \beta_3 + \dots \right] \quad (5)$$

式中で K_f と K'_f は f の関数であり (K_f は Berry と Orofino²²⁾ による)、 z は次式で定義する排除体積パラメータである。

$$z = \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \beta \sqrt{n} \quad (6)$$

$\langle S^2 \rangle_0$ は式(2) の g_{s0} を用いて $\langle S^2 \rangle_0 = g_{s0} n b^2 / 6$ で表され

る。式(5)の角括弧中の β_3 の項は n に依存せず、シート点で有限値をとる。この項は f とともに増加し、上で求めた β_3 を代入して計算すると、 $f=4$ と6のときそれぞれ0.015, 0.11となる。つまりシート点における6本腕星型高分子の g_s が式(2)で計算される非摂動状態の値よりも11%大きくなることを予言する。これは筆者らの6本腕ポリスチレン-シクロヘキサン溶液の実験結果とよく一致している。ただし、シート点における g_s が式(2)による計算値からずれることが3体相互作用のみの効果によるものであるかどうかはさらに調べる余地がある。

2.3.2 膨張因子 Fig. 13に $\alpha_s^2 = \langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_0$ で定義される回転半径膨張因子の自乗の z に対するプロットを示す。ただし、 $\langle S^2 \rangle_0$ にはシクロヘキサン溶液(34.5℃)の値を用いた。また、鎖の硬さの影響が無視できるように、4本腕星型ポリスチレンについては $M_w > 8 \times 10^5$ の、6本腕星型ポリスチレンについては $M_w > 1 \times 10^6$ のデータのみをプロットした。 β には宮木ら¹⁵⁾が直鎖ポリスチレンに対して求めた値を用いた。図中、大きい黒丸、半黒丸、白丸はそれぞれ直鎖¹⁵⁾、4本腕⁶⁾、6本腕星型⁸⁾ポリスチレン-ベンゼン溶液(25℃)に対する、小さい白丸は6本腕星型ポリスチレン-シクロヘキサン溶液(36~55℃)⁷⁾に対するデータ点を示す。直鎖、4本腕星型ポリスチレン-シクロヘキサン溶液に対するデータ点は小さい白丸にほぼ重なった。図より3種類の高分子のベンゼン溶液に対するデータ点はほぼ重なり、シクロヘキサン溶液のデータの延長上にあることがわかる。

モンテカルロシミュレーションによれば²³⁾、 z が大きい極限における回転半径膨張因子は直鎖において知られる次の式で表されることがわかった。

$$\alpha_s^2 = 1.53 z^{1/2} \quad (7)$$

この式と $z=0$ 近傍での1次摂動展開理論²²⁾を組合せ、

$$\alpha_s^2 = (1 + 5.56 K_f z + 10.62 z^{20/9})^{0.18} \quad (8)$$

を得た⁵⁾。Fig. 13中の実線、破線、点線はそれぞれ $f=6$, 4, 2に対する計算値を表す。計算値は実験値を定量的に表し、星型鎖の α_s^2 対 z の関係が直鎖とほとんど変わらないことを説明する。

$\alpha^3_\eta = [\eta]/[\eta]_0$ で定義される固有粘度膨張因子についても同様のプロットをした⁵⁾⁻⁸⁾。 α_s^2 と異なりベンゼン溶液中の星型鎖に対する α^3_η が直鎖に比べ小さくなった。これはベンゼン中の g_η がシクロヘキサン中の値よりも小さかったことと等価である。これを説明する理論の提出が待たれる。

2.3.3 貫入度関数 Fig. 14に $\Psi = A_2 M_w^2 / (4 \pi^{3/2} N_A \langle S^2 \rangle^{3/2})$ で定義される貫入度関数の α_s^3 に対するプロットを示す。図中の記号はFig. 13と同様で、大きい丸が

Fig. 13. Plots of α_s^2 vs. z for six-arm star polystyrene in benzene⁸⁾ (○) and cyclohexane⁷⁾ (○), four-arm star polystyrene in benzene⁶⁾ (◐), and linear polystyrene in benzene¹⁵⁾ (●). The solid, dashed, and dotted lines represent eq 8 for $f=6$, 4, and 2, respectively.

Fig. 14. Plots of Ψ vs. α_s^3 for six-arm star polystyrene in benzene⁸⁾ (○) and cyclohexane⁷⁾ (○), four-arm star polystyrene in benzene⁶⁾ (◐) and cyclohexane⁵⁾ (◐), and linear polystyrene¹⁵⁾ in benzene (●) and cyclohexane (●). The curves represent the values calculated from eq 9 with eq 8 for the indicated polymers.

ベンゼン溶液(25℃)、小さい丸がシクロヘキサン溶液(35~50℃)に対するデータを示す。シクロヘキサン溶液に対するデータ点は α_s^3 が大きくなるとともに、腕の本数が多いほど顕著に増大する。一方でベンゼン溶液に対するデータ点は α_s^3 が増加するとともに徐々に減少し、一定値に近づくように見える。

1次摂動理論と z が大きい極限での Ψ の漸近値 Ψ^* を内挿することにより、次式を得た⁵⁾。

$$\Psi = \frac{z}{(\alpha_s^2 g_w)^{3/2}} \left[1 + 5 C_f z + \frac{0.0411}{(\Psi^* g_w^{3/2})^{5/2}} \right]^{-0.2} \quad (9)$$

式中 C_f は A_2 に対する 1 次摂動係数²⁴⁾ である ($f=6, 4, 2$ に対してそれぞれ 5.39, 3.87, 2.865). Ψ^* に対してモンテカルロ計算から求めた値^{25), 26)} ($f=6, 4, 2$ に対してそれぞれ 0.64, 0.44, 0.235) を用いて計算した値を図中の実線で表す. 計算値はシクロヘキサン溶液と $\alpha_s^3 > 4$ でのベンゼン溶液に対する実験値をよく表す. しかしながら, 実線は $\alpha_s^3 < 4$ でベンゼン溶液の Ψ が α_s^3 の減少とともに増加することを説明しない. このことを説明するためには鎖の硬さの影響を考慮する必要があると思われる.

3 ポリマクロモノマー

塚原ら²⁷⁾ によってポリマクロモノマーの高重合体生成が示されて以来, その剛直鎖としての性質に関心が集まっている. Wintermantel ら²⁸⁾ は側鎖がポリスチレン, 主鎖がポリメチルメタクリレートからなるポリマクロモノマーのトルエン中における $\langle S^2 \rangle_z$ と $[\eta]$ を測定し, みみず鎖モデルを用いて解析した. しかしながら, 両者は同じパラメータを用いて説明できず, モデルの適用性に疑問を生じた. ただし, 彼らは排除体積効果を考慮しなかったため, パラメータを正しく評価できたかどうか疑わしい. そこで筆者らは Fig. 15 に示す構造をもつポリスチレンのみからなるポリマクロモノマー試料を調製し, シータおよび良溶媒中の $\langle S^2 \rangle_z$ と $[\eta]$ の主鎖および側鎖重合度依存性を検討した^{29)~31)}.

3.1 実験

3.1.1 試料 ポリスチレンマクロモノマーは塚原ら³²⁾ に従い, 次のように合成した. n -ブチルリチウム-テトラメチルエチレンジアミン-トルエン複合体を開始剤として直鎖ポリスチレンを重合し, -78°C に冷却した後過剰量の p -ビニルベンジルクロリド(VBC) を反応させて末端に 2 重結合を導入した. 過剰の VBC はメタノール中へ繰返し再沈することにより取り除いた. ただし一部のリビングポリスチレンはメタノールを加えて失活させ, 光散乱法により重量平均重合度 q を決定した. q が 15 と 33 の 2 種類のマクロモノマーを合成した.

マクロモノマーの重合はベンゼン中アゾビス(イソブチロニトリル)を用いて $45\sim 60^\circ\text{C}$ で行った. ただし側鎖重合度 15 の低分子量 5 試料と側鎖重合度 33 の低分子量 2 試料は n -ブチルリチウム-テトラメチルエチレンジアミン-トルエン複合体を開始剤として重合した.

得たポリマクロモノマー試料に分別沈殿を繰返し, 分子量分布の狭い区分を得た. 側鎖重合度が 15 と 33 のポリマクロモノマー試料をそれぞれ F 15, F 33 と記す.

3.1.2 測定 光散乱および粘度測定は星型高分子溶

Fig. 15. Chemical structure of a polymacromonomer consisting of polystyrene. The main chain and each side chain have degrees of polymerization of p and q , respectively.

Fig. 16. Temperature dependence of A_2 for polymacromonomer F 15 with the indicated molecular weight in cyclohexane [Reproduction from *Macromolecules* **32**, 711–716. Copyright 1999 Am. Chem. Soc.]. The vertical dashed line indicates 34.5°C (the theta temperature).

液と同様に行った.

3.2 結果

3.2.1 シクロヘキサン溶液 Fig. 16 に 3 試料の F 15 のシクロヘキサン溶液に対する A_2 の温度依存性²⁹⁾ を示す. 図は 34.5°C で A_2 が実質上 0 となり, この温度をシータ点とみなせることを示す. このシータ温度は直鎖ポリスチレンと一致し, F 33 においても同様であった.

Fig. 17 および Fig. 18 中の黒丸は F 15, F 33 のシクロヘキサン (34.5°C) 溶液に対する $\langle S^2 \rangle_z$ の分子量依存性^{29), 30)} を示す. 側鎖重合度は一定であるので, 図は主

Fig. 17. Molecular weight dependence of $\langle S^2 \rangle_z$ for the polymacromonomer F15 in cyclohexane at 34.5°C (filled circles) and in toluene at 15°C (unfilled circles) [Reproduction from *Macromolecules* 32, 711-716. Copyright 1999 Am. Chem. Soc.]. Solid lines represent the theoretical values based on the quasi-two-parameter scheme³⁵ with eq 10. Dashed line shows theoretical values for $B=0$.

Fig. 18. Molecular weight dependence of $\langle S^2 \rangle_z$ for the polymacromonomer F33 in cyclohexane at 34.5°C (filled circles) and in toluene at 15°C (unfilled circles) [Reproduction from *Macromolecules* 32, 711-716. Copyright 1999 Am. Chem. Soc.]. Solid lines represent the theoretical values based on the quasi-two-parameter scheme³⁵ with eq 10. Dashed line shows theoretical values for $B=0$.

Fig. 19. Molecular weight dependence of $[\eta]$ for polymacromonomers F15 and F33 in cyclohexane at 34.5°C [Reproduction from *Macromolecules* 32, 3690-3694. Copyright 1999 Am. Chem. Soc.]. Solid lines represent the calculated values based on the theory of Yoshizaki et al.³⁷ Dot dash lines represent the calculated values for $\delta=0$.

鎖重合度による $\langle S^2 \rangle_z$ の変化とみなすことができる。低分子量領域では、F15 と F33 の $\langle S^2 \rangle_z$ はそれぞれ傾き 1.1 と 1.4 に従って増加するが、高分子量領域では直鎖屈曲性高分子のように傾き 1.0 の直線に従う。これはポリマクロモノマーが半屈曲性鎖であることを示す。

Fig. 19 にシクロヘキサン (34.5°C) 中の F15 と F33 の $[\eta]$ の分子量依存性³¹⁾ を示す。低分子量領域では分子量依存性がほとんどないが、F15 については $M_w \approx 10^5$ 、F33 については $M_w \approx 2 \times 10^5$ から増加し始め、高分子量領域では F15 は傾き 0.48、F33 は傾き 0.59 に従って増加する。同様の傾向は側鎖がポリスチレン、主鎖がポリメチルメタクリレートからなるポリマクロモノマーについても知られる^{28), 33)}。

3.2.2 トルエン溶液 Fig. 17, 18 の白丸はトルエン (15°C) 中の F15, F33 の $\langle S^2 \rangle_z$ の分子量依存性^{29), 30)} を示す。低分子量領域において、F15 および F33 の $\langle S^2 \rangle_z$ はそれぞれ傾き 1.4, 1.6 に従って増加するが、高分子量領域では両者は傾き 1.2 に従う。この傾きは良溶媒中の直鎖屈曲性高分子に知られる値と一致する。

Fig. 20 にトルエン (15°C) 中の F15, F33 の $[\eta]$ の分子量依存性³¹⁾ を示す。シクロヘキサン溶液と同様、低分子量領域においてはほとんど分子量依存性がなく、高分子量領域では傾き 0.74~0.78 に従って増加する。

3.3 考察

3.3.1 平均自乗回転半径 非摂動みみず鎖に対する $\langle S^2 \rangle$ は次の Benoit-Doty の式³⁴⁾

$$\lambda^2 \langle S^2 \rangle_0 = \frac{\lambda L}{6} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4 \lambda L} - \frac{1}{8 (\lambda L)^2} [1 - \exp(-2 \lambda L)] \quad (10)$$

Fig. 20. Molecular weight dependence of $[\eta]$ for polymacromonomers F 15 and F 33 in toluene at 15°C [Reproduction from *Macromolecules* 32, 3690-3694. Copyright 1999 Am. Chem. Soc.]. Solid lines represent the theoretical values based on the quasi-two-parameter scheme³⁴ with the theory of Yoshizaki et al.³⁷ Dashed lines represent the calculated values for $B=0$.

で表されることが知られている。この式は Kuhn のセグメント長 λ^{-1} および経路長 L をパラメータとして含む。後者は単位経路長当たりの分子量 M_L を用いて $L=M/M_L$ より分子量 M と関係付けられる。Fig. 17, 18 中のシクロヘキサン溶液に対する実線は式(10) による計算値を示す。計算値は実験値を定量的に表す。

トルエン中の $\langle S^2 \rangle_z$ のデータを説明するためには、排除体積効果が無視できないことがわかった。この効果は準 2 定数理論³⁵⁾ に Domb-Barrett の式³⁶⁾ を組合せて考慮した。同理論によれば排除体積効果を受けたみず鎖の $\langle S^2 \rangle$ は λ^{-1} , M_L と排除体積強度 B で決まる。 M_L に対しシクロヘキサン溶液の $\langle S^2 \rangle_z$ から求めた値を用い、 λ^{-1} と B を変化させてフィッティングを試みたのが Fig. 17, 18 中のトルエン溶液に対する実線である。実線は実験値を定量的に表す。図中の破線は $B=0$ のときの計算値であり、トルエン中のポリマクロモノマーの $\langle S^2 \rangle_z$ に排除体積効果が無視できないことを示す。

Table 1 に計算に用いたパラメータをまとめる。マク

ロモノマーの分子量を考慮すると、両ポリマクロモノマーの主鎖残基当たりの経路長は 0.26 nm となる。これは主鎖が all trans のコンホメーションを取ったときの値 0.25 nm に近い。ポリマクロモノマーの λ^{-1} は側鎖重合度とともに増大し、F 33 においては直鎖ポリスチレンに対する値よりも 1 桁以上大きくなる。一定の側鎖重合度であれば良溶媒中の λ^{-1} はシータ溶媒中よりも大きくなる。これらの結果はポリマクロモノマーの剛直性に側鎖間の長距離相互作用が関与していることを示す。また、シータ溶媒中においても λ^{-1} が直鎖に比べ大きいことは、3 体セグメント間相互作用が鎖の剛直性に寄与していることを示唆している。

3.3.2 固有粘度 ポリマクロモノマーは円筒状のみみず鎖でモデル化できると想像できる。しかしながら、シリンダーの太さが d であるとき、 $d\lambda$ が 0.2 を超える円筒のみみず鎖に対する $[\eta]$ の理論値は得られていない。そこで、直径 d のビードからなる接触ビードモデルに対する理論値^{35), 37)} を用いて実験データを解析した。 $d\lambda=0.2$ における両モデルの $[\eta]$ の値の差は最大で 5% で、この差は $d\lambda$ の増加とともに減少する。そこで、 $d\lambda>0.2$ における接触ビードモデルに対する理論値をシリンダーモデルに対する値とみなした。

シクロヘキサン溶液 (34.5°C) の $\langle S^2 \rangle_z$ より求めた λ^{-1} を用いて M_L と d を変化させて理論値を実験データにフィットさせることを試みたが、低分子量領域における M_w に鈍感な $[\eta]$ の挙動を説明することができなかった。ポリマクロモノマーの末端付近においては、Fig. 21 に示すように主鎖の延長上に側鎖がはみ出すことが考えられる。この効果は、図のように主鎖両末端に $\delta/2$ の余分な経路長を加えることによって考慮した。 λ^{-1} を固定し、 M_L , d , δ をパラメータとしてフィッティングを試みた結果を Fig. 19 中の実線で示す。理論値は実験値を定量的に示す。図中の 1 点鎖線は $\delta=0$ としたときの計算値を表し、ポリマクロモノマーの $[\eta]$ に末端の効果が無視できないことを示す。

$\langle S^2 \rangle_z$ と同様、トルエン溶液の $[\eta]$ については排除体積効果の影響が無視できず、この効果を準 2 定数理論³⁵⁾ に Barrett の式³⁸⁾ を用いて考慮した。トルエン中の

Table 1. Wormlike-Chain Parameters for the Polymacromonomer F 15 and F 33 in Cyclohexane and Toluene

Polymer	Solvent	$T/^{\circ}\text{C}$	M_L	λ^{-1}	d	δ	B
			10^3nm^{-1}	nm	nm	nm	nm
F 15	CH ^{a)}	34.5	6.3(6.2) ^{c)}	9.5 ^{c)}	4.7	2.2	0
F 15	Tol ^{b)}	15	6.3	16 ^{c)}	5.0	2.3	4.5 ^{c)}
F 33	CH	34.5	13.5(13.0) ^{c)}	22 ^{c)}	7.4	4.0	0
F 33	Tol	15	13.8	36 ^{c)}	8.5	4.3	18 ^{c)}

a) Cyclohexane, b) Toluene, c) Analysis from $\langle S^2 \rangle_z$ data.

Fig. 21. Schematic presentation of the effect of side chains on the contour length of a polymacromonomer.

$\langle S^2 \rangle$ より決めた λ^{-1} と B を用い、 M_L 、 d 、 δ を変化させて理論値を実験データにフィットさせた結果をFig. 20の実線で示す。理論値はデータ点を定量的に説明する。図中の破線は $B=0$ としたときの計算値で、良溶媒中のポリマクロモノマーの $[\eta]$ に排除体積効果の考慮が不可欠であることを示す。

Table 1は $[\eta]$ より求めた分子パラメータを含む。 $[\eta]$ より求めた M_L は $\langle S^2 \rangle$ から求めた値と実質上変わらない。シクロヘキサン中の直鎖ポリスチレンに対するみみず鎖（あるいはらせんみみず鎖³⁵⁾）パラメータを用い、側鎖と等しい分子量をもつ直鎖ポリスチレンの末端間距離を計算したところ、シクロヘキサン中の $d/2$ と近いことがわかった。これはポリマクロモノマーの側鎖があったかも孤立鎖のように振舞っていることを示す。

Fig. 22にFloryの粘度因子 Φ の分子量依存性を示す。黒丸と白丸はそれぞれシクロヘキサン（34.5℃）、トルエン（15℃）に対するデータ点を示す。シクロヘキサン溶液の Φ はトルエン溶液の値よりも系統的に大きい。また、 Φ は分子量の増加とともに緩やかに減少している。これは半屈曲性高分子よりも屈曲性高分子に知られる特徴と一致している³⁵⁾。図中の実線はTable 1中のパラメータを用いて計算した理論値を示す。理論値と実験値の一致は良く、ポリマクロモノマーがみみず鎖モデルで記述できることを確認する。

4 おわりに

シート溶媒中の星型高分子の $\langle S^2 \rangle$ はガウス鎖モデルにより、良溶媒中の $\langle S^2 \rangle$ と A_2 は摂動計算とモンテカ

Fig. 22. Experimental Φ values for the polymacromonomers F 15 and F 33 in cyclohexane at 34.5℃ (filled circles) and in toluene at 15℃ (unfilled circles) compared with the theoretical values [Reproduction from *Macromolecules* 32, 3690–3694. Copyright 1999 Am. Chem. Soc.].

ルシミュレーションを組み合わせることにより、ほぼ定量的に説明することが可能になった。しかしながら、 $[\eta]$ については非摂動状態における挙動ですら満足に説明できない。さらなる理論の発展が望まれる。

ポリマクロモノマーについては側鎖を円筒の一部とみなすことにより、みみず鎖モデルを適用することができた。今後、鎖の剛直性の側鎖重合度および溶媒への依存性をセグメント間相互作用に基づいて説明していく必要があるだろう。また、Fig. 1中の2つの極限にある星型鎖とポリマクロモノマーの中間を埋める、一般の樹型高分子に対する研究も望まれるところである。

謝 辞 本研究を行うにあたりご協力くださいました大阪大学理学研究科の寺本明夫名誉教授（現立命館大学理工学部教授）、則末尚志教授に厚くお礼申し上げます。また、共同研究者の奥本光廣氏、寺尾 憲博士、アニオン重合について多くのご助言をいただきました京都大学化学研究所の渡辺 宏助教授、名古屋大学工学研究科の高野敦志博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 則末尚志, 中村 洋, 高分子, **47**, 816 (1998).
- 2) S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.*, **30**, 89 (1979).
- 3) J. F. Douglas, J. Roovers, and K. F. Freed, *Macromolecules*, **23**, 4168 (1990); J. Roovers, "Star and Hyperbranched Polymers", M. K. Mishra and S. Kobayashi Eds., Marcel Dekker, New York, N. Y., 1999, pp. 285–341.
- 4) G. S. Grest, L. J. Fetters, J. S. Huang, and D. Richter, *Adv. Chem. Phys.*, **94**, 67 (1996).
- 5) M. Okumoto, K. Terao, Y. Nakamura, T. Norisuye, and A. Tera-

- moto, *Macromolecules*, **30**, 7493 (1997).
- 6) M. Okumoto, Y. Nakamura, T. Norisuye, and A. Teramoto, *Macromolecules*, **31**, 1615 (1998).
- 7) M. Okumoto, Y. Tasaka, Y. Nakamura, and T. Norisuye, *Macromolecules*, **32**, 7430 (1999).
- 8) M. Okumoto, Y. Iwamoto, Y. Nakamura, and T. Norisuye, *Polym. J.*, **32**, 422 (2000).
- 9) H. Watanabe, H. Yoshida, and T. Kotaka, *Macromolecules*, **21**, 2175 (1988).
- 10) C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman, and A. R. Kamaliddin, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 862 (1950).
- 11) T. Sato, T. Norisuye, and H. Fujita, *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **25**, 1 (1987).
- 12) F. Candau, P. Rempp, and H. Benoit, *Macromolecules*, **5**, 627 (1972).
- 13) H. Yamakawa, *Macromolecules*, **25**, 1912 (1992).
- 14) Y. Nakamura, T. Norisuye, and A. Teramoto, *Macromolecules*, **24**, 4904 (1991).
- 15) Y. Miyaki, Ph. D. Thesis, Osaka University, 1981; Y. Miyaki, Y. Einaga, and H. Fujita, *Macromolecules*, **11**, 1180 (1978); Y. Einaga, Y. Miyaki, and H. Fujita, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 2103 (1979).
- 16) B. H. Zimm, and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).
- 17) B. H. Zimm, and R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.*, **37**, 19 (1959).
- 18) Y. Nakamura, T. Norisuye, and A. Teramoto, *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **29**, 153 (1991).
- 19) W. H. Stockmayer and E. F. Casassa, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1560 (1952).
- 20) B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **14**, 164 (1946).
- 21) B. J. Cherayil, J. F. Douglas, and K. F. Freed, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5293 (1985).
- 22) G. C. Berry and T. A. Orofino, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1614 (1964).
- 23) K. Shida, M. Kimura, Y. Kawazoe, K. Ohno, and Y. Nakamura, *Macromolecules*, **31**, 2343 (1998).
- 24) E. F. Casassa, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2176 (1962).
- 25) K. Ohno, K. Shida, M. Kimura, and Y. Kawazoe, *Macromolecules*, **29**, 2269 (1996).
- 26) A. M. Rubio and J. J. Freire, *Macromolecules*, **29**, 6946 (1996).
- 27) Y. Tsukahara, "Macromolecular Design : Concept and Practice", M. K. Mishra Ed., Polymer Frontiers International Inc., New York, N. Y., 1994, pp. 161-227.
- 28) M. Wintermantel, M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiwarra, and S. Kohjiya, *Macromol. Rapid. Commun.*, **15**, 279 (1994); M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwarra, and Y. Tsukahara, *Macromolecules*, **29**, 978 (1996).
- 29) K. Terao, Y. Takeo, M. Tazaki, Y. Nakamura, and T. Norisuye, *Polym. J.*, **31**, 193 (1999).
- 30) K. Terao, Y. Nakamura, and T. Norisuye, *Macromolecules*, **32**, 711 (1999).
- 31) K. Terao, T. Hokajo, Y. Nakamura, and T. Norisuye, *Macromolecules*, **32**, 3690 (1999).
- 32) Y. Tsukahara, J. Inoue, Y. Ohta, S. Kohjiya, and Y. Okamoto, *Polym. J.*, **26**, 1013 (1994).
- 33) Y. Tsukahara, S. Kohjiya, K. Tsutsumi, and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **27**, 1662 (1994).
- 34) H. Benoit and P. Doty, *J. Phys. Chem.*, **57**, 958 (1953).
- 35) H. Yamakawa, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions", Springer, Berlin, 1997.
- 36) C. Domb and A. J. Barrett, *Polymer*, **17**, 179 (1976).
- 37) T. Yoshizaki, I. Nitta, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **21**, 165 (1988).
- 38) A. J. Barrett, *Macromolecules*, **17**, 1566 (1984).

[Comprehensive Papers]

Dilute Solution Properties of Star and Comb Polymers

Yo NAKAMURA*¹

*¹Department of Macromolecular Science, Osaka University (Machikaneyama-cho 1-1, Toyonaka, Osaka 560-0043 Japan)

Excluded-volume effects on the mean-square radius of gyration $\langle S^2 \rangle$, second virial coefficient A_2 , and intrinsic viscosity $[\eta]$ for four- and six-arm star polystyrenes in cyclohexane and benzene were examined. The expansion factor α_s^2 for $\langle S^2 \rangle$ and that for $[\eta]$ plotted against the excluded volume parameter z for the two star polymers came close to the known relations for linear polystyrene of high molecular weight. The interpenetration function Ψ in benzene solutions increased with increasing the arm number and agreed with the Monte Carlo data. The experimental data for α_s^2 and Ψ were quantitatively explained by the interpolation formulas constructed. The solution properties of polystyrene polymacromonomers having fixed side-chain lengths of 15 and 33 styrene residues were also examined. The data for $\langle S^2 \rangle$ were analyzed based on the wormlike chain model with or without the excluded-volume effects. The Kuhn segment length λ^{-1} in cyclohexane at 34.5°C, the theta solvent, remarkably increased with increasing side chain length and the λ^{-1} values in toluene, a good solvent, were about 1.6 times as large as those in the theta solvent. The data for $[\eta]$ were consistently explained by the same model when the contribution of side chains near the main-chain ends to the polymacromonomer contour was incorporated into the analysis.

KEY WORDS Star Polymer / Comb Polymer / Polymacromonomer / Excluded-Volume Effect / Mean-Square Radius of Gyration / Intrinsic Viscosity / Virial Coefficient / Interpenetration Function / Expansion Factor / Wormlike Chain / Kuhn Segment Length /

(Received April 4, 2000 : Accepted May 16, 2000)

[Kobunshi Ronbunshu, **57** (8), 530—541 (2000)]