

氏名	大沼宏 おおぬまひろし
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第186号
学位授与の日付	昭和44年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科繊維化学専攻
学位論文題目	<b>THERMODYNAMIC AND CONFORMATIONAL PROPERTIES OF BLOCK COPOLYMERS IN SOLUTION</b> (溶液中のブロック共重合体の熱力学およびコンホメーション的な性質)

論文調査委員 (主査) 教授 稲垣 博 教授 小野木重治 教授 中島章夫

### 論文内容の要旨

本論文は、直鎖状高分子の両末端または一端に化学組成の異なる他の直鎖状高分子が共有結合した、いわゆるブロック共重合体について、特にその孤立鎖の示す熱力学的、流体力学的挙動を研究した結果を内容とするもので、序論を含め6章より成っている。

第1章は序論で、この研究の意義と目的が述べられ、第2章では、この研究を始めるための動機となった実験結果とその考察が示されている。すなわち、ブロック共重合体の溶液中での挙動を、先ず極限的に、末端基効果としてとらえようとし、この目的のために、両末端にカルボキシル基を有するポリスチレンを合成し、これらの試料と熱重合によって得られたポリスチレンとの示す希薄溶液物性の相違を調べた。見出された最も重要な結果は、試料の臨界混和温度ならびに $\theta$ 温度に及ぼす末端基効果が、予想に反して非常に高い分子量(例えば、重量平均分子量で約60万)においても、なお消滅しないこと、および、比較的低い分子量領域では、 $\theta$ 温度においても高分子鎖のランダムフライト性が保証されていないこと、したがって、見掛けの $\theta$ 温度を定義しなければならないことである。

第3章では、ブロック共重合体の合成につき詳述している。すなわち、スチレン(ST)のアニオン重合によって得られる living polymer ポリスチレン(PST)にメタクリル酸メチル(MMA)を添加することによって、著者は、分子量や平均組成の異なった幾種かの PMMA-PST-PMMA なるサンドイッチ型ブロック共重合体試料を調整し、特にその際 PMMA ブロックへのポリスチリルアニオンのグラフト化を避けることに留意している。

以上のごとく調製した試料の特性化の結果を示したのが第4章である。著者は、試料の数平均分子量、種々の溶媒中での極限粘度を決定したほか、光散乱法によって、分子量分布と化学組成の不均一性を調べ、試料がサンドイッチ型であり、かつ物理化学的研究の対象として使用可能であることを確認している。

第5章では、これらの試料について相平衡の実験を行ない、使用可能な $\theta$ 溶媒として、2-エトキシエタノール(2-EE)、シクロヘキサノール(CHL)などがあげられた。著者は、これらの溶媒を用いて、

試料の化学組成と  $\theta$  温度との関係が 2-EE と CHL とで非常に異なることを見出した。特に、等モルに近い組成の試料について、各溶媒の  $\theta$  点での極限粘度データを解析した結果は、鎖のランダムフライト性が CHL 中では成立し、2-EE 中では成立しないことを示しており、この結論は、2-EE 中での  $\theta$  温度が第2章で論じたと同じく、見掛けのものであることを意味する。さらに、これらの  $\theta$  温度が相応するランダム共重合体のそれらより、はるかに高いという事実について、著者は、この差異が分子鎖内での異種モノマー間の結合の頻度が異なることに関連するとみている。

第6章では、ブロック共重合体鎖内での相分離について論議がなされている。著者は、先ず、PST と PMMA を同時に溶媒に溶解し、3成分系の相分離を調べた結果、臨界濃度は、溶質高分子の分子量の相乗平均値を一定としたとき、用いた溶媒の性質に著しく依存すること、特に PMMA の  $\theta$  溶媒である p-キシレン (p-Xy) や 1-クロロブタン (1-CB) 中では、臨界濃度は他の溶媒に比較して、著るしく小さいことを見出した。同時に、ブロック共重合体鎖のひろがり中での高分子濃度が、p-Xy に対する上記3成分系の臨界濃度と比較しうるものであるという試算の結果に鑑み、p-Xy 中での試料の極限粘度を測定した結果、それらの値が、各試料の中心ブロックである PST の極限粘度より低いことが明らかとなり、著者は、この原因として、p-Xy 中での PMMA ブロックの不溶化と異種ブロック間の非相溶性に基づく分子内会合の可能性とをあげ、またこの現象は、第2章の結果と同質であることを指摘している。

### 論文審査の結果の要旨

直鎖状高分子が希薄溶液中で示す熱力学的ならびにコンホメーション的な性質については、今日、おおよそ分子論的な立論的な立場で理解されたとみなすことができる。すなわち、高分子鎖の溶液中でのひろがり、鎖を構成するセグメント間での短距離相互作用と遠距離相互作用によって決定されると考えられている。一般に前者はセグメントの化学構造などに特徴的なもので非摂動鎖長を与え、後者は用いた溶媒によって著るしく変化し、特に  $\theta$  溶媒中でのある特定温度 ( $\theta$  温度) で消滅する。したがって、 $\theta$  温度では、非摂動鎖長についての知見が得られ、分子鎖のひろがり、ランダムフライト性をもつことが知られている。他方、高分子鎖の末端に化学組成の異なる他の高分子鎖が共有結合したブロック共重合体鎖のひろがりに関しては、上記の一般的理解からの予測は極めて困難と考えられる事情がある。その最も主要な因子は、異なった化学組成をもつ高分子は、一般に相溶しないという非相溶性現象である。したがって、相溶性をもたないブロックから成る高分子鎖のひろがりについては、改めて一つの研究課題とする必然性がある。

本論文の著者は、このような観点から、スチレン (ST) のアニオン重合による living polymer ポリスチレン (PST) を中心ブロックとして、これにメタクリル酸メチル (MMA) を添加して得られる PMMA-PST-PMMA 型 (以下 B-A-B 型と略称) のブロック共重合体を合成し、その分子鎖のひろがり、ランダムフライト性を研究している。この研究に先立って、著者は先ず両末端にカルボキシル基をもつ PST (PSC と略称) を合成し、このような親水性末端基が分子鎖のひろがり、ランダムフライト性に及ぼす影響を調べている。ここで得られた最も重要な知見は、PSC の臨界混和温度ならびに  $\theta$  温度に及ぼす末端基効果が、予想に反して非常に高い分子量 (重量平均で 60 万) においても、なお消滅しないこと、および浸透圧第 2 ビリアル係数を零とする  $\theta$  温度で PSC

鎖はランダムフライト性を示さず、鎖は縮んだ形をとっていること、したがってこの $\theta$ 温度は見掛けのものにすぎないことである。

次に、ST と MMA から成る B-A-B 型分子について、著者はまず、この系に関する $\theta$ 溶媒として 2-エトキシエタノールとシクロヘキサノール (2-EE, CHL と略称) を見出し、 $\theta$ 温度でのひろがりを実験的に調べた。その結果、(1)ブロック共重合体の $\theta$ 温度は、それに相応する組成をもつランダム共重合体のそれより常に高く、その原因は ST-MMA のごとき異種セグメント間のコンタクトが鎖中に現われる頻度の差にあること、(2)等モルに近い組成をもつブロック共重合体が $\theta$ 温度で示す極限粘度のデータから、分子鎖のランダムフライト性が CHL 中では成立しているが、2-EE 中では破れ、ひろがりはやや縮んだ形態をとっているであろうことなどの知見を与えた。

以上のごとく、ブロック共重合体の $\theta$ 温度が、一般的には、PSC の場合と同じく見掛けのものであり、また著者が行なった他の実験結果を考え合わせると、CHL 中での挙動はむしろ例外的であるという視点から、著者は、この現象がブロック間での非相溶性に関連するか否かを確かめなければならないと考えた。この目的のために、まず、PST と PMMA を含む 3 成分溶液系の相分離を調べ、相溶の臨界濃度  $C_m$  が、溶質高分子の分子量の相乗平均を一定としたとき、用いた溶媒に強く依存し、特に PMMA の $\theta$ 溶媒である p-キシレンや 1-クロロブタン (p-Xy, 1-CB と略称) 中で著るしく小さいことを確認した。他方、ブロック共重合体鎖のひろがり中での高分子濃度が、p-Xy や 1-CB に関する 3 成分系での  $C_m$  と比較する大きさであるという試算の結果から、著者はこれらの溶媒中での極限粘度測定をブロック共重合体について行ない、得られた値が、各試料の中心ブロックである PST の同溶媒中での値より低いことを確認した。この原因として、著者は p-Xy などの溶媒中での PMMA ブロックの不溶化と異種ブロック間での非相溶性に基づく分子内会合の可能性を指摘している。

以上、本研究によって得られたブロック共重合体に関する知見は、高分子鎖の溶液中での挙動についての一般的理解を拡張し、保証するものであって、学術上意義深いだけでなく実際的にも役立つところが少なくない。したがって、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。