

氏 名	榎 本 聰 えの もと さとる
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 1 1 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 9 月 26 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Study on Vinylidene Chloride-Vinyl Chloride Copolymers (塩化ビニリデンと塩化ビニルとの共重合体に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 後 藤 良 造 教 授 田 中 正 三 教 授 山 本 常 信

論 文 内 容 の 要 旨

塩化ビニリデン (VDC) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ と塩化ビニル (VC) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ との共重合体の組成分布を実験的に決定するために、主として塩素分析と赤外線吸収スペクトルとを用いて研究を行なった。今 X, Y をそれぞれ塩化ビニリデンと塩化ビニルとの平均鎖長とすると、これらは重合の動力学から誘導される理論式から、また平均組成比 X/Y は塩素分析から、それぞれ求められる。すると、塩化ビニリデンと塩化ビニルとの共重合体は、 $[(\text{VDC})_x-(\text{VC})_y]_n$ であらわされる。しかし、反応が進行して重合系が複雑になると、理論式は成立しがたくなり、実際の共重合体は $[(\text{VDC})_{x_1}-(\text{VC})_{y_1}]_{n_1}$, $[(\text{VDC})_{x_2}-(\text{VC})_{y_2}]_{n_2}$ のように、 X_1, X_2 および Y_2 の値の異なる組み合わせからなる組成分布を有するものと考えられる。

仕込比 (重量比) VDC/VC が 90/10~2/98 の共重合を行なって、種々低収率共重合体をつくり、各試料を精製し、塩素分析からの平均組成比 VDC/VC と単量体の仕込比との関係を調べた。重合系が複雑であるので、理論式から偏異することが明らかになった。つぎに、各試料を KBr 錠剤法による赤外線吸収スペクトルによって測定し、仕込比 VDC/VC の変化によるスペクトルの変化を考察した。塩化ビニルが共重合したために、ポリ塩化ビニリデンにあらわれない吸収帯が塩化ビニル部分 (CH 変角振動, 1200cm^{-1} 付近) にあらわれ、共重合体中の塩化ビニリデンと塩化ビニルのならび方によって、この吸収帯の波数が移動することを明確にした。すなわち、つぎのように VC* の隣りあってはさまれる単量体の種類によって、吸収帯 (共重合体特有の吸収帯) の帰属を整理することに成功した。

VDC-VC*-VC	VC* の CH 変角振動	1197cm^{-1}	λ_1 バンド吸収帯
VDC-VC*-VC	VC* の CH 変角振動	1235cm^{-1}	λ_2 バンド吸収帯
VC-VC*-VC	VC* の CH 変角振動	1247cm^{-1}	λ_3 バンド吸収帯

この関係をさらに確認するために、仕込比 VDC/VC 80/20 の共重合反応を行なって、収率の変化によるスペクトルの様相を調べて、この帰属を明らかにした。収率の変化、あるいは組成の変化による λ_1, λ_2 ,

λ_3 の吸光度と塩素分析値との間には密接な関係が存在することを確認した。これらの関係を利用して、VDC と VC との共重合体の組成分布の決定を実験的に行ない、その結果つぎのようなことを明確にした。

仕込比 VDC/VC が 70/30 以上では、 $[(VDC)_{x_1} - (VC)]$ だけであり、60/40 では、 $[(VDC)_{x_2} - (VC)_{y_2}]$ が 20モル%程度生じ、40/60になると、 $[(VDC)_{x_2} - (VC)_{y_2}]$ ($Y_2 \geq 3$) が生成し、また10/90になると $[(VDC) - (VC)_{y_2}]$ の組成だけである。

論文審査の結果の要旨

主論文は、塩化ビニリデンと塩化ビニルとの共重合体に関するものである。塩化ビニリデンと塩化ビニルとの共重合体は、化学繊維としてよく知られているのであるが、その物性についてはまだ未解決の点が多く残されている。著者は、塩化ビニリデンと塩化ビニルとの共重合体、特にその組成について主として塩素分析と赤外線吸収スペクトルとを駆使して研究を行ない、重合初期に生成するポリマーは、塩化ビニリデンの含有量が多く、重合が進行するにつれて塩化ビニリデンの含有量が減少して行くことを見だし、さらに重合組成の変化に伴う赤外線吸収スペクトルの変化を考察して、ポリ塩化ビニリデンには認められない塩化ビニルとの共重合体特有の吸収帯があらわれることを見いだすなど興味のある多くの成果を得ている。

参考論文の10編は、塩化ビニル、塩化ビニリデンおよび両者の共重合体などの合成とそれらの各種状態における赤外線吸収スペクトルの精密な測定を行ない、興味のある結果を得ているものであって、いずれも主論文の先駆をなしている。

要するに、榎本 聡は、高分子物性、特に赤外線吸収スペクトルの分野に豊富な知識とすぐれた研究能力とを有し、この分野に新しい興味のある知見を加え、寄与するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。