

氏名	根 本 紀 夫 ね もと のり お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 253 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 3 月 23 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 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>Physical Properties of Narrow-distribution Polymers</b> (単分散高分子の物性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 倉 田 道 夫 教 授 河 合 弘 旭 教 授 小 野 木 重 治

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アニオン重合法により得られた分子量分布の狭い高分子を用い、無定形高分子固体の粘弾性ならびにガラス転移現象について研究した結果を述べたもので、7章より成っている。

第1章は序論であり、高分子固体の粘弾性およびガラス転移現象の研究の意義を述べるとともに、そのような研究には分子量分布の狭い高分子試料を用いることが重要であると指摘している。とくに長時間域における粘弾性挙動を支配する「からみ合い効果」の本性を解明するためには、極度に分子量分布の狭い試料を用いることが不可欠であると強調している。

第2章では、これまでに提出されている高分子粘弾性の分子理論ならびにガラス転移の理論を概観している。また、これらの分子理論を無定形高分子固体の粘弾性の解釈に適用する可能性について考察を行なっている。

第3章においては、ポリシスイソプレン、ポリ  $\alpha$ -メチルスチレンおよびポリスチレンの3種の高分子のうち、ポリシスイソプレンを例にとってアニオン重合について概説し、ついで分子量測定の結果、いずれの高分子試料も、重量平均分子量と数平均分子量の比が1.01~1.05程度の鋭い分子量分布をもつことを明らかにしている。

第4章は実験方法に関する章で、試作した引張りクリープ測定装置およびねじりクリープ測定装置の構造、操作方法、および試料の調製法を述べ、ついでディラトメトリーについて説明している。

第5章においては、まずクリープ測定の結果を述べ、温度一時間換算則により合成曲線が得られることを示した後、換算に用いた移動因子の温度特性、および転移域とゴム域における粘弾性挙動について議論を行なっている。まず、どの高分子でも移動因子はWLF型の式で表わされる。これに自由体積理論を適用して、ガラス転移温度における自由体積分率  $f_g$  および高分子セグメントの運動に必要な最小体積の尺度  $B$  の値を評価し、 $f_g$  および  $B$  の値はいずれも鎖の化学構造に依存するが、比  $f_g/B$  の値は化学構造に無関係となることを明らかにしている。すなわち、この研究に用いた3種の高分子を含めて、きわめて多

くの高分子に対し、 $fg/B=0.027\pm 0.003$  となることが示されている。転移域においては、クリープ曲線の形と鎖の化学構造との関係、および曲線の位置と分子量の関係が定性的に論じられている。ゴム域では、からみ合い点間の分子量をゴム弾性論を用いて評価し、これが高分子の分子量には依存しないことを見出している。さらに分子量約290万のポリスチレンでは、その遅延スペクトルがゴム域で消失することを明らかにし、ゴム域におけるからみ合いと化学架橋の等価性について言及している。

第6章では長時間側の、いわゆる終端域の粘弾性挙動を特徴づけるパラメーターであるゼロせん断粘度 $\eta$ 、定常状態クリープコンプライアンス $J_e$ 、最長緩和時間 $\tau_m$ などの諸量の分子量依存性を調べ、第2章で述べた粘弾性理論との比較検討を行なっている。研究に用いた3種の高分子では、ポリ $\alpha$ -メチルスチレンの高分子量域を除き、 $\eta$ はすべて分子量 $M$ の3.3~3.4乗に比例して増加する。また $J_e$ は分子量に無関係な定値をとり、 $\tau_m$ は $\eta$ と同じ分子量依存性を示す。このことから、無極性の単分散高分子固体に通ずる一般則として、 $\eta \propto \tau_m \propto M^{3.4}$  および  $J_e \propto M^0$  (一定) が期待できると結論している。これらの性質は、林の理論の予言するところと定性的に一致し、からみ合いは、高分子セグメントの運動に対する媒体の粘性抵抗を増大させるのみならず、高分子鎖間に弾性的結合をも生じさせるものと考えねばならぬことを示唆する。ついで、 $J_e$ はからみ合い密度の1次関数として表わされることを確かめ、からみ合い密度として $M/M_c$ をとれば、 $J_e$ と $M_c$ との関係がポリシスイソプレンとポリスチレンの両者に対して同一の式で与えられることを見出している。ただし、 $M_c$ は $\log \eta$ と $\log M$ との関係で屈折点を与える分子量、すなわち粘度にからみ合い効果が現われ始める臨界分子量である。この $J_e$ と $M_c$ との関係式は、高分子濃厚溶液において $J_e$ が濃度の2乗の逆数に比例するという実験結果とも矛盾せず、また高分子混合系の $J_e$ の挙動とも矛盾しないことが示されている。

第7章では、分子量および高分子鎖のマイクロタクティシティーのガラス転移に及ぼす効果を、ディラトメトリーによって研究した結果が述べてある。ガラス転移温度、ガラス状態での比容、膨張率はいずれも分子量の逆数の1次関数として表わされる。これに対して、液体状態での膨張率はマイクロタクティシティーの効果と考えられる項を含むことを見出している。

### 論文審査の結果の要旨

高分子固体の粘弾性挙動は、ガラス域、転移域、ゴム域および終端(流動)域の4領域に分けて考えるのが普通である。ガラス域では高分子主鎖のミクロブラウン運動は凍結されている。この運動は転移域を通じて次第に解放され、ゴム域ではほとんどすべての基準様式の運動が活発に起こるようになる。しかし現在までの分子理論で完全に記述できるのは、転移域のうちの比較的長時間側の粘弾性挙動だけである。この領域では、高分子鎖の運動を、互に弾性ばねで連結された一連の小球の鎖の粘性媒体中における運動で置きかえることができる。しかし、転移域の短時間側からガラス域において支配的な局所的なブラウン運動は、高分子鎖の化学構造に強く依存する。またゴム域および終端域においては、高分子鎖間のからみ合いによって広範囲のブラウン運動が制限を受ける。これら二つの効果に関しては、まだ実験結果の集積が不備で、分子理論も確立されていない。本研究は、この不備を補う目的でなされたものである。

著者は、比較的屈曲性の高い鎖の例としてポリシスイソプレンを、中程度の屈曲性をもった鎖の例とし

てポリスチレンを、また屈曲性の低い鎖の例としてポリ  $\alpha$ -メチルスチレンを選び、この3種類の高分子について実験を行なった。よく知られているように、高分子の粘弾性挙動は分子量のほかに、分子量分布の影響を著しく受ける。したがって分子量の効果を明らかにするためには、分子量分布の極度に狭い試料について実験を行なうことが必要となる。このために著者は、アニオン重合法によって、重量平均分子量と数平均分子量との比が1.01~1.05程度の試料を用意して研究を進めている。

ポリシスイソプレンについてはねじりクリープを、ポリスチレンとポリ  $\alpha$ -メチルスチレンについては引張りクリープを測定し、温度-時間換算則を適用して、ガラス域から終端域に至るクリープ合成曲線を得た。自由体積理論により転移域のクリープ曲線の解析を行ない、ガラス転移温度における自由体積分率  $f_g$  および高分子セグメントの運動に必要な最小体積の尺度  $B$  を評価し、 $f_g$  および  $B$  の値は鎖の化学構造に依存するが、両者の比は構造に依存しない定値となることを見出した。これはガラス転移の分子機構を暗示する結果である。次に転移域においては、前記のばね-小球模型理論からのはずれが屈曲性の最も大きいポリシスイソプレンにおいて最も著しく現われ、屈曲性の小さいポリ  $\alpha$ -メチルスチレンにおいて最も小さいことを見出した。これは回転異性体構造間のマルコフ遷移模型によるブラウン運動の岩田理論と定性的に一致する。

次に分子量290万のポリスチレンにおいて、遅延スペクトルのゴム域が消失することを見出した。また終端域の粘弾性挙動を特徴づけるゼロせん断粘度  $\eta$ 、定常状態クリープコンプライアンス  $J_e$  および最長緩和時間  $\tau_m$  の分子量依存性が、3種の高分子に共通に、 $\eta \propto \tau_m \propto M^{3.4}$  および  $J_e \propto M^0$  で表わされることを見出した。これらは、同じく単分散ポリスチレンの溶融体について小野木らが最近確立した関係と符合するものである。ポリシスイソプレンに対してもポリスチレンと同じ結果が得られたことは、上記の関係が少なくとも無極性高分子には普遍的であることを強く暗示し、からみ合いの本性を考察する際に重要な手がかりを与えるものと思われる。

以上要するに本研究は、ポリシスイソプレン、ポリスチレン、ポリ  $\alpha$ -メチルスチレンというかなり性質の異なった3種の高分子について、それぞれ分子量分布の狭い試料を用いた広範囲のクリープ測定を行ない、ガラス域からゴム域、終端域に至る粘弾性挙動を明らかにするとともに、ガラス域近傍における粘弾性挙動と高分子鎖の化学構造との関係、およびゴム域、終端域におけるからみ合い効果の本性を理解する上に重要な手がかりを与える知見を得たものである。学術上および工業上寄与するところが少なくない。

よって、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。