

氏 名	阿 部 充 雄 あ べ みつ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 261 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 3 月 24 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	枝分れを含む高分子稀薄溶液の物理化学的研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 倉 田 道 夫 教 授 田 村 幹 雄 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は枝分れを含むスチレン系のモデル高分子について、希薄溶液の粘度、沈降定数、浸透圧および光散乱などの挙動を詳細にしらべ、これらの諸性質と枝分れの度合との関係を明らかにしたものである。またこれらの関係、とくに極限粘度数と枝分れ度との関係を利用して、各種の実用合成ゴム中に含まれる枝分れ高分子の性質を研究した結果をまとめたものである。論文は6章からなっている。

第1章は序論で、高分子試料に含まれる枝分れ分子の性質を明らかにする物理化学的解析法を確立することの重要性を指摘し、この目的を達成するための研究計画を要約している。

第2章ではカラム分別法について行なった研究結果をのべている。一般に枝分れ分子を含む高分子試料の分子量分布はきわめて広い。したがって高分子の物性と枝分れ度との関係をしらべるには、分子量と分枝度の両者に関して、できるだけ均質な分別試料を大量に用意する必要がある。このために著者は普通に用いられている直径 3cm、長さ 1m 程度の分子量分別カラムの大型化を試み、1回に数百グラムの試料を分別することに成功した。シスーポリブタジェンについて行なった実験結果によれば、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比が1.1~1.2程度のきわめて分布の鋭い分別試料を各区分10グラム程度ずつ採取することが可能であった。

第3章は超遠心沈降速度に対する圧力効果の研究にあてられている。沈降セル内の圧力差は溶液面とセル底とでは数百気圧にも達する。したがって沈降定数の精密測定を行ない、枝分れの影響をしらべるには、圧力効果の補正を前もって行なっておく必要がある。著者はポリエスチレンのシクロヘキサン溶液について、この圧力効果の研究を詳細に行ない、沈降定数 S_0^0 およびその濃度依存係数の k_s と圧力依存係数 μ の値がそれぞれ

$$S_0^0 = 2.00 \times 10^{-15} M^{1/2} \quad (\text{sec})$$

$$k_s = 6.2 \times 10^{-4} M^{1/2} \quad (\text{dl/g})$$

$$\mu = 1.6 \times 10^9 \quad (\text{cm}^2/\text{dyne})$$

であたえられることを明らかにした。

第4章では枝分れ高分子の極限粘度数および沈降定数に対する理論を紹介したのち、スチレン系のモデル枝分れ高分子について行なった実験結果をのべている。まずスチレンと1,4-ジビニル-2,3,5,6-テトラクロルベンゼンとの共重合により、分子量約15.5万毎に1個の割合で分枝点を有する枝分れ高分子を合成した。この試料を第2章に示したカラム分別法を用いて10区分に分別し、各区分について数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 、理想溶媒（シクロヘキサン、35°C）中での極限粘度数 $[\eta]_{ob}$ 、沈降 S_{ob} および自乗平均慣性半径 $\langle S^2 \rangle_b$ の測定を行なった。 S_{ob} の決定に当たっては第3章でのベタ圧力補正を適用した線状ポリスチレンの極限粘度 $[\eta]_{ol}$ 、沈降定数 S_{ol} および $\langle S^2 \rangle_l$ の分子量との関係はすでに多くの研究者によって確立されている。したがって、これらの測定値から同一分子量の線状ポリスチレンと枝分れポリスチレンを比較した場合の各種物値の比、

$$g_\eta = ([\eta]_{ob}/[\eta]_{ol})^{1/3}$$

$$g_s = (\langle S^2 \rangle_b / \langle S^2 \rangle_l)^{1/2}$$

$$h = (S_{ob}/S_{ol})^{-1}$$

がそれぞれ定義できる。 g_s と h に対する実験結果は完全に理論の要請と一致することが確かめられた。 g_η に対する理論はまだ提出されていないが、

$$g_\eta = g_s^{0.4}$$

であることが実験的に確かめられた。 g_s に対する既存の理論と上の関係を利用して極限粘度数から求めた枝分れポリスチレンの枝分れ頻度は分子量15.5万に対して1個の割合となり、共重合反応条件より推定された値と完全に一致した。このことは、実験のきわめて容易な極限粘度数から高分子枝分れの度合いが定量的に推定されることを示したものである。

第5章は第4章で確立した分枝度定量法の実用化についての試みをのべたものである。すなわちよく分別された試料をもちいる限り重量平均分子量 M_w の値はかならずしも必要でなく数平均分子量 M_n の測定でことで足りること、また理想溶媒をもちいずとも良溶媒中における極限粘度数から枝分れ度を推定することが可能なこと、などを前出の枝分れポリスチレンのモデル試料を用いて確かめた。さらにすすんで、この方法を各種の実用合成ゴム、すなわちスチレン-ブタンジェンゴム (SBR) およびシス-ブタジェンゴム (BR) に応用してそれぞれの中の枝分れの度合いを定めた。その結果 SBR 1500 番系および 1700 番系の両者には、ともに分子量16万に1個の程度の枝分れ点が含まれており、枝分れに関する限りは大きな差がないことを明らかにした。また BR における枝分れはきわめて少なく、分子量60万に1個程度の割合であることが分った。

最後に第6章で本研究全体を総括し結論としている。

論文審査の結果の要旨

高分子試料には天然物、合成物をとわず枝分れ分子が含まれる場合が多い。これが物性、ひいてはその試料を用いた製品の諸性能に大きな影響をおよぼす。しかし問題の複雑さのために高分子分枝と物性との関係はまた十分に解明されておらず、分枝度定量のための物理化学的方法も確立されていない。わずか

にポリエチレンの短鎖分枝などに対して、赤外吸収にもとどく定量法が適用されることが知られているだけである。したがって、高分子材料の力学的性質に大きな影響をおよぼす長鎖分子の物理化学的定量法を確立することは重要な課題と考えられる。

著者はこの問題の解決のため、まず枝分れの度合を規制したスチレン系のモデル高分子を合成し、その希薄溶液物性に対する枝分れの効果を実験的に正確に把握しようとした。また得られた知識をもとにして、長鎖分枝定量のための実用的な方法を開発しようとしたものである。

そのために、カラム法による大量の分子量分別技術の確立、超遠心沈降実験における圧力効果の補正法の確立など、必要とする予備的研究を完成したのち、モデル高分子についての実験に進んだ。まずスチレンと1, 4-ジビニル-2, 3, 5, 6-テトラクロルベンゼンとの共重合により分枝点含有率既知のモデル高分子試料を合成し、これの分別物について理想溶媒中における高分子鎖のひろがり、沈降定数および極限粘度数の測定を行なった。その結果を線状ポリスチレンに対する既存の実験値と比較しつつ、これら諸物性に対する枝分れの効果を明らかにすることを試みた。その結果、高分子鎖のひろがり、沈降定数に対する枝分れの効果は理論の予測と完全に一致することが確かめられた。極限粘度数の枝分れ効果に対してはまだ理論が提出されていないが、上記の結果にもとづいて実験式を確立することに成功した。これは実験の容易な粘度の挙動から、長鎖分枝度の定量が可能であることを示したものである。

著者はさらに、理想溶媒中のみならず、良溶媒中における極限粘度数からでも長鎖分枝の定量が可能であることを示した。そして、この良溶媒法を実用合成ゴムであるスチレン-ブタジェンゴム (SBR) およびシス-ブタジェンゴム (BR) に適用し、それぞれの試料中の分枝分子の特性を決定し工業上重要な知見を得た。

これを要するに本論文は、分枝度を規制した枝分れポリスチレンについて、その希薄溶液の性質を詳細に研究して、高分子鎖のひろがり、沈降定数および極限粘度数と枝分れ度との関係を明らかにし、その結果にもとづいて高分子の長鎖分子に対する定量法を確立するとともに、その方法をスチレン-ブタジェンゴムおよびシス-ブタジェンゴムなどの実用合成ゴムに適用して工業上有用な知見を得たものである。学術上ならびに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。