

氏 名	濱 田 文 將 はま だ ふみ ゆき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 83 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 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	結 晶 性 高 分 子 の 分 子 物 性 に 関 す る 研 究

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 島 章 夫 教 授 小 野 木 重 治 教 授 桜 田 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイソタクチックポリスチレン、ポリビニルアルコールなど結晶性高分子の分子物性に関するもので、緒言、3篇10章、ならびに総括からなっている。

第1篇は結晶性高分子の分子量分布、ならびに分子鎖の分裂に伴われる分子量分布の変化を取扱ったものである。チグラ触媒を用いて重合したポリエチレンの分子量分布が対数正規分布に従うことが認められているが、第1章で著者は原試料の分子量分布がこの型の場合、分子鎖の無秩序分裂によって分子量分布がどのように変化するかを理論的に検討し、分裂後の質量分布関数を導き、さらに分裂前後の試料の極限粘度数の比、あるいは重量平均分子量と数平均分子量の比、と切断数との関係などを明らかにした。第2章では分子量分布が対数正規分布に従うアイソタクチックポリプロピレンについて真空中ならびに空気中での熱分解を研究し、真空中での熱分解に第1章で明らかにした分裂前後の極限粘度数の比と切断数との関係を利用し、この場合、無秩序分裂による主鎖の切断が起きていることを明らかにし、主鎖切断の見かけの活性化エネルギーが 51.4Kcal/mole であることを見出した。第3章ではアイソタクチックポリスチレンの分別方法を確立し、このものの分子量分布が対数正規分布に従うことを明らかにし、さらにこのポリマーを熱分解し、熱分解試料の分別を行なってその実験結果を第1章の理論による計算値と比較検討し理論と実験の一致をみとめた。また得られた結果をアタクチックポリスチレンの分裂の結果とも比較している。

第2篇は結晶性高分子—希釈剤系の融解および相互作用に関する熱力学的研究である。第1章では種々の飽和炭化水素同族体中における熱分解ポリプロピレンの融点を測定し、希釈剤の炭素数とポリマーのくりかえし単位あたりの融解熱 ΔH_u の関係を検討し、また第2章ではポリエチレンと飽和炭化水素同族体の系について同種の実験を行ない、重合度の効果を考慮することにより、 ΔH_u は希釈剤の炭素数にかかわらず一定となることを指摘した。第3章では“折りたたみ鎖”模型に基づいて、結晶性高分子—希釈剤系の融解を考察し、従来から用いられている Flory の融解理論の検討を行なった。著者は Flory によ

ては具体的に考慮されなかった結晶の表面自由エネルギーを導入し式の誘導を行なった。得られた式は希釈剤の存在しない場合、結晶のラメラの厚さと結晶の融点に関する Hoffman らの式と全く同一である。著者はまた純ポリマーの融点、および高分子—希釈剤系の融点について実験的ならびに理論的に明確な説明を与えている。第4章では融点測定から線状ポリエチレンと $n\text{-C}_6\text{H}_{14} \sim n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ の種々の飽和炭化水素同族体との相互作用パラメータを前章の式に従って求めた。その結果、飽和炭化水素の炭素原子の数が増加するに従ってエントロピーパラメータ ψ_1 は増加、自由エネルギーパラメータ χ_1 は減少し、エンタルピーパラメータ κ_1 はほぼ0で変化しないことを見出し、これらの実験結果に対し、溶液論的解釈を与えた。第5章は同様の方法によるポリビニルアルコールと各種希釈剤の間の相互作用パラメータの決定である。用いた希釈剤は水、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、グリセリン、フェノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホオキシド、アセトアミドである。またエチレングリコール系の融点—濃度の関係を純ポリマーに外挿し、アイソタクチック、ジソタクチック、ならびにアタクチックポリビニルアルコールの融点を決定した。

第3篇はポリエチレン—希釈剤系の液相—液相平衡に関するものである。第1章ではジフェニルメタン、ジフェニルエーテルについて相平衡実験から、いわゆる θ 温度を求めた。 θ 温度においてポリマーの分子鎖は非摂動状態にあるわけで、この状態で求められる分子鎖のひろがり分子の内部回転性を分子パラメータと関連づける上で重要である。そこで著者はさらにここで得られた θ 温度で極限粘度数を測定し、分子鎖のひろがりならびにその温度依存性を求めた。これらの実験結果は理論的に指摘されている数値ときわめてよい一致を示している。第2章は特異な液相—液相の相平衡、すなわち温度を下げると高分子—希釈剤系の相互溶解性が増加し、いわゆる低温臨界溶解温度 T_c を与える系に関するものである。実験は重合度の異なるポリエチレン分別物 n -ヘキサンの系について封管中で行なわれ、 T_c とポリエチレンの重合度の関係が検討された。得られた結果から θ 温度、エントロピーパラメータ ψ_1 、エンタルピーパラメータ κ_1 などが求められ、実験結果に対し理論的な考察が加えられた。

論文審査の結果の要旨

結晶性高分子は一般に溶媒に難溶性であり、その分子物性に関する研究は実験上の困難さのために、非晶性高分子のそれに比べてわずかである。著者は結晶性高分子としてポリエチレン、立体規則性のポリプロピレンやポリスチレン、ポリビニルアルコールを用い、分子量分布、分子鎖の分裂による分子量分布の変化、融解、溶解、分子の形態など分子物性に関し精密な実験を行ない、これを理論的に考察し、以下に述べるような興味ある結果を得た。

線状ポリエチレンの分子量分布は対数正規型であることが知られているが、著者はアイソタクチックポリプロピレンならびに同ポリスチレンが同様の分子量分布の型を示すことを実験的に明らかにし、さらに分子鎖の無秩序分裂によるこの分布関数の変化を理論的に数式化し、実験結果との対比から、これらポリマーの分子鎖の熱による分裂が無秩序分裂であることを立証した。この研究は、これらポリマーの加熱による分裂の機構と関連し実際的にも有意義である。結晶性高分子の融解ならびに希釈剤系における結晶—液体の平衡は、結晶の構造と関連して結晶性高分子に特有なものであるが、著者は“折りたたみ鎖”模型

に基づいて、従来の融解理論を再検討し、従来具体的に考慮されていなかった結晶の表面自由エネルギーを導入し、式の誘導を行なった。得られた式は、希釈剤の存在しない場合には単結晶のラメラの厚さと融点の関係を示すわけである。著者はさらに精密な融点測定装置を完成し、炭素数を異にする各種飽和炭化水素中における線状ポリエチレンの融点測定から、高分子—希釈剤系の各種熱力学的パラメータを、これら希釈剤の炭素数の関数として溶液論的に解明した。

著者はさらに線状ポリエチレン—希釈剤系の液相—液相平衡についても研究し、通常の型の相平衡系のほかに従来ほとんど研究が行なわれなかった低温臨界溶解温度を与える系についても実験し、興味ある結果を得た。

これを要するに本研究は、結晶性高分子の分子物性に関し、基礎的に重要な多くの事実を解明したものであり、学術上、工業上寄与するところが少なくなく、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。