

|           |                             |
|-----------|-----------------------------|
| 氏 名       | 松 田 尚 之<br>まつ だ ひさ ゆき       |
| 学 位 の 種 類 | 工 学 博 士                     |
| 学 位 記 番 号 | 論 工 博 第 317 号               |
| 学位授与の日付   | 昭 昭 44 年 11 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    | ポリビニルブチラールとその関連ポリマーの物理化学的研究 |

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

この論文は「ポリビニルブチラールとその関連ポリマーの物理化学的研究」と題して序論を含み8章より成っている。

序論では、この研究の目的とその進め方についての著者の意見が述べられている。すなわち、ポリビニルブチラール（以下 PVB と略称）が、今日、工業的に生産されている重要な樹脂の一つであるにもかかわらず、得られた PVB が製造法、製造条件によって異なる物理化学的諸性質を有するという点で不明な現象の多い事実に着目し、このような問題の解決を目的としている。研究を進める上で、著者は従来の PVB 研究方針とは若干異なって、PVB の調製条件と生成物の分子鎖構造の相関性に焦点を当てるべきだと考えている。このような観点に立つと、PVB の分子鎖構造の本質的特徴は、仮想的にアセタールとビニルアルコールとの二元共重合体と見做される点にあることになる。しかし、共重合体鎖の物理化学的諸状態を検知する方法は、現在、一般的にいて充分開発されているとはいいがたく、それ故、著者は以下、理論的計算や二元重合体（特に、スチレン—アクリル酸メチル共重合体）に関する物理化学的研究を通じて、新しい方法論を確立し、これらの知見を応用して、PVB の問題を究明理解しようとしている。

第2章では、まず PVB の一般化したものと考えられるポリビニルアセタール型分子について、その自由回転鎖の統計的ひろがりの計算を行なっている。すなわち、アセタール環結合が主鎖に導入されることによって生ずる鎖のひろがりの増加分についての一般式を誘導し、その増加分に、出発物質としてのポリビニルアルコール（以下、PVA と略称）の立体特異性がどのように影響するかを調べている。これらの結果は、第8章における PVB 鎖の分子内回転性の議論に根拠を与えることになる。

第3章では、PVB を二元共重合体として理解しようとする場合に問題となる化学的組成ならびにモノマー配列様式の分布を共重合反応の立場から論じ、第4章と第5章では、これらの分布を検知する新しい方法の確立について述べている。すなわち、第4章においては、スチレン（ST）—アクリル酸メチル（MA）系共重合体におけるカルボニル基の赤外吸収帯の半値幅が、MA の含有量とともに変化すること

を見出し、この変化がモノマー配列様式に関連することを確認し、第5章では、化学的組成分布を決定する新しい方法を確立している。従来行なわれてきた沈殿、溶解分別法その他の方法は、化学的組成分布決定に分子量分布の影響を完全に遮断しえないという根本的理由で、一義的な結果を与えるものとは認めがたかった。著者は、この困難を薄層クロマトグラフィーの応用によって克服できることを示し、特に、ST-MA 系共重合体について実験的に得られた組成分布が共重合動力学からの予測と完全に一致することを実証した。

第6章と第7章においては、高分子鎖の孤立状態での諸特性を評価するために必要な希薄溶液研究の手法を論じ、特に高分子の鎖の排除体積効果について考察している。すなわち、固有粘度と分子量の関係から非摂動鎖長を評価する半経験方法が、共重合体鎖についても適用されうるか否かを論じている。実験的には、ST-MA 系共重合体およびポリアクリル酸メチルを試料として、光散乱法、浸透圧法によって分子量を決定し、この適用の妥当性を証明している。

以上のごとき共重合体の一般的研究結果を参照し、PVB 分子鎖の構造的 연구를総括したのが第8章である。先ず、第4章、第5章に述べられた化学的組成などの分布の決定法が PVB には適用不能である結果に鑑み、光散乱法によって求めた PVB の見掛けの分子量が、用いた溶媒の屈折率に強く依存するという事実をもとに組成の不均一性を議論している。次に、PVB が希薄溶液で示す会合現象を取扱い、ミクロゲルおよび分岐ポリマーの存在を溶液論的手法と超遠心法によって確認した。さらに、直鎖状と考えられる PVB を試料として、固有粘度と分子量の関係から非摂動鎖のひろがり求め、アセタール環および出発物質である PVA の立体構造が鎖の可撓性におよぼす影響を論じている。すなわち、アタクチック PVA から誘導した PVB 鎖のひろがり、アタクチック PVA のそれより明らかに大きく、この結果からアセタール環形成による PVB 鎖の剛直化を結論し、さらに、第2章で示した自由回転鎖のひろがりの計算値を引用して鎖の立体因子について考察し、アイソタクチック PVB 鎖の可撓性はアタクチック PVB 鎖のそれより大きいことを示した。

## 論文審査の結果の要旨

ポリビニルブチラール（以下 PVB と略称）はポリビニルアルコール（PVA）をアセタール化することによって得られる合成樹脂であり、接着剤、塗料さらに安全合せガラスの中間膜原料として工業的に生産されている。しかしながら、その品質管理が、他の製品に比較して困難であるという事実がある。この問題の根源は、PVB がポリ酢酸ビニルから出発して二回の高分子反応を経た結果生成する事実、したがって、生成した分子の複雑な構造にあると考えられる。PVB に関する従来の研究の多くは、出発原料から PVB に至る製造過程の連関の中で、PVB の物性を論じたものであるが、このような研究の進め方では、問題がより錯綜する方向に向い、結論が得がたいという悩みがあった。

著者は、PVB の研究に当たって、このような従来の研究の進め方自体に含まれる欠陥を考察し、与えられた PVB 試料のよってきた調整経歴とその物性との関連性というよりむしろ、与えられた試料を構成する PVB 分子鎖そのものの特性化を行ない、得られた分子鎖構造についての知見と試料のもつ物性との相関を調べようと企てた。ここで著者がいう PVB 分子鎖の構造とは、孤立分子鎖の化学構造的、立体

異性的状態を意味している。すなわち、PVA が100%アセタール化されえないことから、著者は PVB を仮想的に二元共重合体と見做し、共重体のもつ一般的特徴である、分子鎖間での化学的組成の不均一性、また分子鎖内でのモノマー配列様式とその分布、さらに分岐度と分子鎖の立体特異性を調べようとした。しかし、共重合体のもつこのような性質を驗知する方法自体が、現在、充分確立しているといいたい事実に見え、著者は、PVB 自体の研究に先立って、スチレン-アクリル酸メチル系共重合体を試料として、次のごとき方法の確立と知見の集約を行なっている。(1) 共重合体の示す赤外吸収帯の半値幅は、構成モノマーの一つにカルボニル基があるとき、モノマー配列様式推定の尺度となりうる、(2) 共重合体のもつ化学組成の不均一性は薄層クロマトグラフィーによって、試料のもつ分子量分布と無関係に決定しうる、(3) 共重合体の希薄溶液からの光散乱を測定することによって、試料の化学組成の不均一性を調べることが可能である、(4) 高分子鎖の非摂動鎖長を評価するために従来から用いられていた半経験的理論は共重合体鎖についても適用可能である、などである。

以上の成果に基づいて、著者は種々の条件で調製された PVB 試料の特性化を行なったが、(1)と(2)の PVB への適用は不可能であることが明らかとなり、結局、(3)と(4)の結果に基づいて、PVB 鎖の構造に、ついて、次の結果を得た。すなわち、(i) 光散乱法による研究は、一般に PVB の組成が著しく不均一であることを示していること、(ii) 往々 PVB 希薄溶液にみられるマイクロゲルは分子間アセタールないしは分岐分子鎖の存在に由来していること、(iii) アタクチック PVA から誘導した PVB 鎖のひろがり、は、もとの PVA のそれより明らか大きく、アセタール環形成による分子鎖の剛直化がおこっていること、(iv) アイソタクチック PVB 鎖の可撓性はアタクチック PVB 鎖のそれより大きいこと、などである。

以上、この研究を要約すると、本論文の目的である PVB 鎖の構造とその物性の相関について完全な回答が得られたとはいえないが、研究遂行の過程において確立された(1)ないし(4)の成果は、共重合体の一般的方法として、学術的、工業的に重要な意義をもち、著者の創意と工夫は高く評価されうるものである。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た。