

氏 名	鎌 田 健 資 かま だ けん すけ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 677 号
学位授与の日付	昭 和 49 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	枝分れ高分子のキャラクタリゼーション

論文調査委員 (主 査)
教 授 倉 田 道 夫 教 授 中 島 章 夫 教 授 稲 垣 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は枝分れ高分子の分子量分布および分岐度の定量法、いわゆる高分子のキャラクタリゼーションを高分子溶液論の立場から研究したもので、7章から成っている。

第1章は緒論であり、研究の目的と論文の概要を述べている。

第2章においては多分散分岐高分子の希薄溶液の性質について述べている。多分散ランダム分岐高分子の分子量分布を Stockmayer の分布式にもとづいて計算し、その結果を用いて、溶液中の分子の慣性半径、沈降定数、および固有粘度に対する分子量および分岐度分布の効果を明らかにした。

第3章では、多分散分岐ポリメチルメタクリレートについての実験結果をのべている。メチルメタクリレートと少量のエチレンジメタクリレートの共重合により、ランダム分岐を含むポリメチルメタクリレート（以下分岐 PMMA と略す）を合成し、得られた多分散試料の溶液について光散乱、浸透圧、沈降定数および固有粘度の測定を行なった。同様な実験を直鎖状 PMMA に対しても行ない、分岐 PMMA と直鎖 PMMA のこれらの物性を比較することにより、第2章で得た計算結果を実験的に確認した。その結果、多分散ランダム分岐高分子の分岐度は重量平均分子量あるいは場合によっては数平均分子量を測定し、さらにその固有粘度を直鎖状分子と比較することによって定量的に求め得ることを明らかにしている。

第4章では第3章で合成した分岐 PMMA の分別物についての実験結果をのべている。まず前章で得た分岐 PMMA、直鎖 PMMA の分子量分別を行ない、これらの分別試料の分子量、慣性半径、固有粘度、沈降定数などを測定した。これらの実験結果から試料の分子量分布を求め、それが Stockmayer の分布式とよく一致することを確認した。また分子量分布の狭いランダム分岐 PMMA の希薄溶液物性は従来の理論的考察から期待されるものとよく一致した。

第5章では直鎖状ポリエチレンテレフタレートのキャラクタリゼーションについて述べている。ポリエチレンテレフタレートの重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n などの測定手法を明らかにし、重合度の異なる数試料についてこれらの平均分子量並びに固有粘度を求め、粘度と分子量の関係式を決定した。

M_w と M_n の比から試料の分子量分布を評価し、それが重合法によって異なることを明らかにした。また繊維用の試料の分子量分布を分別によって求め、それが Flory 分布よりいくぶん狭い分布を持つことを明らかにした。

第6章では非線状重縮合体のキャラクタリゼーションについて述べている。まず非線状重縮合体の分子量分布を Stockmayer の分布式を用いて計算機で計算した。またこの分布関数を用いて重量平均分岐点数を理論的に導き、非線状重縮合体の固有粘度が直鎖状縮合体にくらべてどのように変化するかを考察した。種々の非線状ポリエチレンテレフタレートを作成しその固有粘度の挙動を実験により調べ理論的考察と比較した。非線状 PET の固有粘度はいわゆる g^2 則に従うと考えた方がよく、また数平均重合度と固有粘度から試料の分岐の程度を知ることが出来ることを明らかにした。

第7章ではゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) による分岐高分子のキャラクタリゼーションについて述べている。ランダム分岐 PMMA のキャラクタリゼーションを GPC を用いて行なった。固有粘度と GPC から分岐度を求め、さらにこの分岐度を用いて試料の分子量分布を求めた。得られた分岐度は先に分子量と固有粘度から求めた値とよく一致した。分子量分布は分別から求めた結果と大略一致するが GPC からの結果はいくぶん広い分布を与えることを明らかにしている。

なお第2章、および第4章には付録としてそれぞれランダム分岐高分子、分岐重縮合体の分子量分布、沈降定数、固有粘度に対する理論計算のプログラムを示している。第7章には同じく分岐高分子の GPC 解析のプログラムを与えている。

論文審査の結果の要旨

高分子試料は分子量分布の他に枝分れを含むものが多く、したがって枝分れ高分子の分子量分布と分岐度分布とを良い精度で分離決定する方法を確立することは重要である。そのため従来から枝分れ高分子の溶液物性については多くの理論および実験的研究が行なわれてきた。しかしそれらの多くは、分子量分布の狭い試料について、分岐度の効果のみを取り扱ったもので、分子量分布と分岐度分布を共に含む試料について系統的な研究を行なったのは、本論文がはじめてである。得られた成果の主なものは次の通りである。

(1) 多分散分岐高分子の溶液物性には分子量分布と分岐の効果が重なってあらわれるため、単分散分岐高分子の場合とはまったく異なる現象を示す。一般に分岐高分子の溶液中のひろがり、同一分子量の直鎖状高分子より収縮する傾向にある。にもかかわらず、同一の重量平均分子量で比較すると、光散乱測定から求められる慣性半径は、分岐高分子の方がかえって膨張する。また同一数平均分子量で比較した場合、分岐高分子の固有粘度は直鎖状高分子のそれより増大する。これらの現象を発見し、理論にもとづいて定量的な説明を与えたことは、分子量分布と分岐度の分離決定法の指針を与えた点で高く評価される。

(2) ポリメチルメタクリレート系の理想的なランダム分岐高分子を用い、未分別試料および分別試料の両者について、広範な実験を行ない、溶液の諸物性に対する分岐度の効果を明らかにした。従来の研究では、分岐ポリエチレン、分岐ポリスチレンなどが試料として用いられており、理想的なランダム分岐であるとの保証に欠けていた。今回、理想的なモデル試料を用いて、溶液物性に対する分岐効果を、分子量分

布の効果と切りはなして、明らかにした意義は大きい。

(3) モデル試料について確立した方法を用いて、ポリエチレンテレフタレート的一般試料のキャラクター化を試み、この場合にも分子量分布と分岐度との分離決定が可能なことを、広範な実験によって確かめた。

(4) ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) を利用して、未分別試料の GPC 溶出曲線と固有粘度値から、分子量分布と分岐度が迅速に良い精度で分離決定できることを明らかにした。GPC 溶出曲線に特有な「分子量分布拡大効果」の補正法を提案し、この補正を行えば、上記の分岐度定量法が、分子量分布の狭い分別試料にも適用できることを明らかにした。これは、きわめて実用性の高い方法である。

以上要するに、本論文は枝分れ高分子の溶液物性に対する分子量分布と分岐の効果を解明し、両者の分離決定法の基礎を確立すると共に、この方法を工業に実際に適用してその有効性を確かめ、また GPC を利用した迅速定量法の開発を行なったものであり、学術上、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。