

氏 名	村 上 洋 二 むら かみ よう じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 155 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 1 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 織 維 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	STUDIES ON COPOLYMERS IN SOLUTION (共重合体の溶液物性に関する研究)

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、共重合体の構造と物性の関連性を調べることを目的とした研究で、主として共重合体分子鎖の組成とモノマー配列様式が鎖の熱力学的性質ならびにコンホメーションにいかなる影響を及ぼすかを追求したもので、7章からなっている。

1章および2章で、高分子の構造と物性の関連性を論ずるための物理化学的手段について考察し、非晶性高分子については希薄溶液の研究から有力な手掛りがえられることを指摘し、その基礎となる高分子鎖の排除体積効果理論を概説し、この共重合体への適用性に論及している。さらに、実験に供する試料の選択、共重合体を特性化するとき付随する実験上の困難さなどについて論じている。

3章では、実験に供したスチレンとメタクリル酸メチルから成るランダム共重合体の合成と試料の分別および特性化について詳述している。すなわち、組成、分子量を異にする約30種の分別区分の分子量を浸透圧法と光散乱法によって決定し、他方、3種の溶媒中での粘度を測定し、極限粘度と分子量の関係を共重合体組成の関数として与えた。

4章と5章は、3章で示した実験結果を理論的に解析すること、ならびにそれに関連する問題を論じている。すなわち、単独重合体について確立されている非摂動鎖長とセグメント間遠距離相互作用に関する2つのパラメーター評価理論の妥当性を仮定し、上記の実験結果ならびに同種モノマーからなるブロック共重合体のそれらを解析する。見出された要点は、(1) 非摂動鎖長は、大約等モル組成で最大値を示すこと、(2) 遠距離相互作用は、溶媒に関係なく、一般に、親高分子のそれらより大きいこと、つまり、共重合体の溶解性は親高分子より大きいことである。次に、いわゆる Theta 条件 (不完全気体のボイル点に対応) を見出す研究を行ない、シクロヘキサノール、2-エトオキシエタノールなどが Theta 溶媒であることを確認し、これらの溶媒中のある特定温度 (Theta 点) で、極限粘度と分子量の平方根が比例することを示した。この事実、共重合体鎖も Theta 点でガウス統計に従っていることを意味するもので、良溶媒中で得られた結果との対比から、従来の理論が共重合体にも適用できることを証明したものである。ま

た、ブロック共重合体の Theta 点は、ランダム共重合体よりも常に高いこと、換言すれば、後者は前者より溶解性に富むことを明らかにし、著者は、この事実が、モノマー配列様式にもとづくことを指摘している。

6章は、同じコモノマー系からの、等モル組成でかつ鎖中のモノマー配列様式の異なる試料の合成と特化成化に関するものである。すなわち、スチレンとメタクリル酸の共重合によって得られた一連の試料をメチルエステル化することにより、スチレンとメタクリル酸メチルの共重合体を合成し、加うるに、カチオン重合によって完全交互共重合体を合成し、これらの分別および分別区分の特性化を行なっている。

最後の7章で、以上のごとくにして調整した4種の異なったモノマー配列様式をもつ共重合区分について、モノマー配列様式が高分子鎖に熱力学的ならびに鎖のコンホメーションへの影響を調べ、(1) 非摂動鎖長は配列様式にほとんど依存しないこと、(2) 遠距離相互作用パラメーターは配列様式に、(a) トルエンのごとき良溶媒中では無関係であるが、(b) シクロヘキサノールのごとき貧溶媒中では著しく依存することを見出した。著者は、この一見矛盾するかにみえる現象をダイアッド・モデルによって統一的に説明することを試みた。すなわち、二元共重合体分子を、それに特有な3種のダイアッドの集合とみなし、それらの間に働く6種の遠距離相互作用パラメーターを導入して分子全相互作用を表わす理論（高分子鎖の結合性については零次近似）を組立て、(2)の結果をうまく解釈することに成功している。

論文審査の結果の要旨

高分子化学工業において、共重合反応は製品の改質、さらにまた、新しい製品の開発に幾多の可能性を与えてきた。それ故、共重合反応の研究は、得られた共重合物の物性ととも、詳しく行なわれたのであるが、他方、物性自体を左右する共重合体分子の性質については、最近、やっと研究が始められたという現状である。今日、一般に製造されている共重合物は、特別な場合を除き、分子量分布に加えて組成分布を有するのが常であり、その上、平均組成を一定とした場合にも、モノマー配列様式に差異の生じている場合がある。したがって、共重合物の完全な品質管理を行なうためには、分子量分布、組成分布に加えて、モノマー配列様式についての知見を必要とする。

本論文は、著者がこのような観点から、分子量と組成の分布が極めて狭く、しかも、モノマー配列様式の全く異なる試料を合成し、先ず組成、次いで配列様式が、共重合体鎖の熱力学的性質ならびにコンホメーションに、いかなる影響を及ぼすかを調べた結果をまとめたものである。この目的のため、スチレンとメタクリル酸メチルの共重合体を取りあつかい、(1) ラジカル重合によるランダム共重合体、(2) スチレンとメタクリル酸の共重合体をメチルエステル化して得られたランダム共重合体、(3) カチオン重合による完全交互共重合体を用いた。

先ず(1)の試料の希薄溶液物性データの解析により、非摂動鎖長とセグメント間遠距離相互作用の2つのパラメーターを組成の関数として求める。この際、これらのパラメーターを評価する方法として、単体重合体について確立されている方法を仮定して解析を行なっているが、共重合体の Theta 溶媒と Theta 点の決定によって、この適用性の仮定の妥当性を証明している。

このような一連の研究によって、非摂動鎖長と遠距離相互作用の組成依存性が明らかとなり、特に、後

者の依存性については、一般に、共重合体の溶解性は親高分子よりも高いこと、そして、その原因が異種モノマー間の斥力的相互作用にもとづくものであることを指摘している。さらに、Theta 状態の研究から、Theta 温度がモノマー配列様式によって変化することを見出している。

次に、著者は、(2)と(3)の試料ならびにブロック共重合体の希薄溶液を取扱ったデータを整理した結果から、モノマー配列様式と非摂動鎖長ならびに遠距離相互作用との関連性を調べ、非摂動鎖長は配列様式に依存しないが、遠距離相互作用は特異な形で依存することを見出した。すなわち、この依存性が貧溶媒中では現われ、良溶媒中では消失するという事実である。これは、遠距離相互作用の組成依存性の場合のごとく、異種モノマー間の斥力効果では説明不可能であり、ここに、著者は新しくダイアッド・モデルにもとづく理論を組立て、この現象の統一的解釈に成功している。

以上の説明より明らかなごとく、本論文は、組成ならびにモノマー配列様式が共重合体分子鎖の熱力学的性質ならびにコンホメーションに及ぼす機作を明確にしたものであり、特記すべきことは、従来、方法の確立されていなかったモノマー配列様式の驗知手段の一つが、この研究の結果、見出されたことである。この成果は共重合物の物性的基礎を知る上に重要な手がかりを提供するもので、学術上、工業上その意義は大きい。

したがって本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。