

氏 名	平 和 雄 たいら かず お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 576 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 9 月 25 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 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	スチレン／ブタジエンブロック共重合体への低分子の 拡散・溶解

論文調査委員 (主 査)
教 授 倉 田 道 夫 教 授 河 合 弘 廸 教 授 羽 田 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、スチレン/ブタジエン (S/B) ブロック共重合体に対する各種低分子の拡散・溶解挙動を調べ、その挙動と試料の持つ不均質構造—ドメイン構造との関連について検討した結果が述べられている。

第1章には、高分子固体への低分子の輸送現象に関する研究の推移と本研究の行われた背景が述べられ、またその位置づけが行われている。また以下の各章の概要が述べられている。

第2章では、本研究で測定値の解析に用いた高分子固体への低分子の輸送に関する理論式が導かれている。

第3章には、本研究で各輸送係数値の測定に用いた装置の概略と測定法が述べられている。その主なものは、気体の溶解・拡散・透過挙動の測定に用いた透過度測定装置と溶解度測定装置、有機低分子蒸気の吸収・脱着測定に用いた装置の三つである。

第4章では、用いた市販の S/B ブロック共重合体について、十分な精製とキャラクタリゼーションを行った経過が述べられている。そこには、SB, SBS あるいは (SB)₄ など各種の一次構造を持つブロック共重合体のあることが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで明らかにされている。一方、溶媒キャスト法により得られる試料膜の持つマイクロドメイン構造を、オスミウム酸染色固定法を用いて電子顕微鏡観察した結果が述べられている。

第5章から第7章にかけては、二種の代表的なマイクロドメイン構造を持つ S/B ブロック共重合体への一連の不活性気体の溶解・拡散・透過挙動について、それぞれの機構を明らかにする目的で詳細に検討した結果が述べられている。それによると、常温における S/B ブロック共重合体への気体の透過挙動は、PB 相と PS 相からなる二相モデルによりほぼ説明され、PB 相が連続相をなす試料では Ar より大きな気体に対し、PS 相は充てん剤としての効果を示す。溶解挙動は、S/B ブロック共重合体が不均質構造を持っているにもかかわらず、普通の低分子液体やゴム状高分子に対する気体の溶解挙動と同様に、Henry の法則が成立するなど比較的に単純であった。また拡散挙動は、透過挙動の場合と類似の二相モデルによ

り説明され、室温付近での挙動を純 PB についての挙動と比較したところ、S/B ブロック共重合体、特に交互層状のマイクロドメイン構造を持つ試料では、気体分子の大きさとともに拡散係数を小さくする効果が存在し、この効果は PB 相のガラス転移温度に近づくと緩和される傾向がある。

第8章では、前の三つの章で得られた知見に基づいて、種々のマイクロドメイン構造を持つ S/B ブロック共重合体、そしてそれらと低分子量 PS とのブレンド試料に対する Kr の拡散・溶解挙動について、動的粘弾性測定や熱的測定の結果も合わせ検討している。その結果、先の章で明らかにされた気体の拡散過程での分子の大きさに依存する効果は、ブロック共重合体中のマイクロドメイン界面付近に存在する PS 鎖と PB 鎖の混合した部分の寄与によることが判明した。

第9章では、気体の拡散・溶解挙動に認められた特異性に注目し、PB に選択的に吸収されるヘキサン蒸気の吸収・脱着挙動を常温で調べた結果が述べられている。この系では、通常のゴム状高分子との系とは異なる非 Fick 型の収着挙動が認められた。その他、ある濃度域で認められた二段階型の吸収挙動や、その熱処理の影響、あるいは収着等温線に見られる共重合体試料の過剰のヘキサン収着挙動など種々の異常性は、上記の両成分高分子鎖の混合した部分の存在を裏付ける事実であることが明らかになった。

第10章では、非晶相の広がりや S/B ブロック共重合体の PB 相の広がりと同程度である高分子量線状ポリエチレンの圧縮成型試料への各種気体の溶解・拡散・透過挙動を調べ、広幅 NMR を用いた多相構造の解析も合わせて検討を行っている。その結果、ともに不均質高分子である両試料への気体の輸送過程には極めて類似性のあることが判明した。

最後の第11章には、以上の各章の結果をまとめ本研究で明らかにされた事柄が述べられている。それによると S/B ブロック共重合体への低分子の輸送が粗い近似では簡単な二相モデルで説明され、更に詳細に見た場合には、二相界面における共重合体成分鎖の混合した部分の存在が無視できず、これがホモポリマーと異なる種々の異常挙動の原因となっていると結論されている。更に S/B ブロック共重合体に限らず、一般のブロック共重合体試料を各種の皮膜の材料として用いる際の、低分子の輸送に関する研究の展望が述べられている。

論文審査の結果の要旨

常温においてガラス状態にあるポリスチレン鎖と、ゴム状態にあるポリブタジエン鎖を連結したブロック共重合体の膜は、ガラス相とゴム相が種々の様式でまざり合った構造を持つ典型的な不均質膜である。本論文は、この膜に対する種々の低分子気体及び蒸気の溶解度、拡散、透過係数の精密な測定を行い、これらとマイクロ・ドメイン構造との関係を研究したものである。得られた主要な成果を要約すれば、次のとおりである。

(1) 棒状のスチレン相がブタジエン相中に六方最密充填状に分散した構造の膜、及び層状のスチレン相とブタジエン相が交互に積み重なった膜のいずれにおいても、He 以外の各種気体の常温における透過係数は、純ポリブタジエンに対する透過係数とブタジエン相の体積分率の積にほぼ一致する。スチレン相は、気体透過に対して不活性な充填剤として働く。

(2) 気体透過の初期過程の解析から、拡散係数と溶解度係数を分離して求めうる。この透過法で求めた

溶解度係数は、純ポリブタジエンに対する溶解度係数とブタジエン相の体積分率の積に一致する。したがって、交互層状構造の膜においても、全ブタジエン相が透過に寄与しており、スチレン相に囲まれて気体透過に対し不活性化されたブタジエン相の存在は認められない。

(3) 平衡収着法で得られる溶解度係数は、スチレン相に溶解した気体分子の寄与を含むため、透過法によるものより常に大きな値を示す。この平衡溶解度係数は、純ポリブタジエンとポリスチレンに対する溶解度係数を各相の体積分率で荷重平均した値より若干小さい。この差は気体分子が大きくなるほど顕著になる。したがって、共重合体膜中のスチレン相は、純ポリスチレンに比し、気体を溶解しにくい。

(4) 常温における透過係数及び拡散係数の実験値を定量的に説明するためには、不活性充てん剤として働くスチレン相が気体分子の拡散経路を屈曲させる効果のほかに、分子の易動度そのものを純ポリブタジエン中のそれより低下させる効果を考慮する必要がある。前者の効果は、棒状分散構造の膜で約9%、交互層状構造の膜で約23%の透過、拡散係数の低下をひき起こす。後者の効果は、交互層状構造の膜で分子直径の大きいKrやXeを用いた場合に特に著しく、透過、拡散係数をほぼ半減させる。この効果は、スチレン相がガラス転移温度に近づくと緩和される。

(5) ブロック共重合体と低分子量のポリスチレンのブレンド試料では、後者がスチレン相内に可溶化する。この種の試料膜では、(3)に述べた平衡溶解度係数の平均則からの外れが小さい。すなわちブレンド試料中のスチレン相の性質は、純ポリスチレンのそれに近づく。これらの試料についての動的粘弾性及び熱的測定の結果も合わせて検討すると、上記(4)で述べた気体分子易動度の阻害効果は、ブロック共重合体中のマイクロ・ドメイン界面付近の両成分高分子鎖の混合した部分で生じていることが結論される。

(6) ブタジエン相に選択的に吸収されるヘキサン蒸気の吸収曲線には、通常のゴム高分子と異なる非Fick型の挙動が現れる。濃度域によっては、更に2段階型の吸収が現れる。これらの異常挙動も、スチレン相とブタジエン相の界面付近の両成分鎖混合部分に起因するものである。

以上要するに、この論文はスチレンとブタジエンのブロック共重合体の膜に対する、種々の低分子気体の溶解、拡散、透過挙動を詳細かつ系統的に研究し、これらの挙動と膜のマイクロ・ドメイン構造との関係を明らかにしたものである。気体の選択透過膜の設計などに対しても重要な指針となる知見を与えたものであり、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。