

|         |                                                                                                                             |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名     | 李 璋 雨<br>リ ジャン ウ                                                                                                            |
| 学位の種類   | 工 学 博 士                                                                                                                     |
| 学位記番号   | 工 博 第 653 号                                                                                                                 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 55 年 3 月 24 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 高 分 子 化 学 専 攻                                                                                                     |
| 学位論文題目  | Thermodynamic Study on Equation of State for Liquid<br>Polymers and Polymer Solutions<br>(液体高分子および高分子溶液に関する状態方程式に基づく熱力学的研究) |
| 論文調査委員  | (主 査)<br>教 授 中 島 章 夫    教 授 小 野 木 重 治    教 授 稲 垣 博                                                                          |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、液体高分子の状態方程式を形態エネルギーの体積依存性の観点から考察して理論の改良を試みるとともに、液体高分子と溶媒との混合物としての高分子溶液の状態方程式における溶質と溶媒の交換相互作用の寄与を実験的に検討した結果をまとめたもので、緒論、総括と6章とから成りたっている。

第1章緒論では高分子溶液に関する状態方程式理論の発展を展望し、従来の理論の問題点のうち特に形態エネルギーの体積依存性に関する再考察が重要であることを指摘し、かつ本研究全般の内容を概述している。

第2章は状態方程式に現われる形態エネルギー  $E_0$  の体積  $V$  依存性に関する検討である。従来一般に用いられる関係式は  $E_0 = -A/V$  で表示されるが、著者は一般液体に適用されている  $E_0 = -A/V^m$  の関係式を高分子液体に適用する前提として、低分子および高分子液体について、内部圧  $P_i$  と凝集エネルギー密度  $ced$  の比として求めた  $m$  の値を、Flory 理論に準拠して熱圧力係数  $\gamma$ 、熱膨張係数  $\alpha$  から間接的に求めた  $m$  と比較し、両者の間にかかなりの相違のあることから、 $\alpha$ 、 $\gamma$  ならびにそれらの温度係数の実験値ならびに従来の理論に不確定性があることを指摘した。

第3章では前出の  $E_0 = -A/V^m$  の関係を導入することによって液体重合体に関する Flory 式を修正して状態方程式 (修正 Flory- $m$  式と呼ぶ)、ならびに  $\alpha$ 、 $\gamma$  の関係式を導き、 $n-C_6H_{14}$ 、 $n-C_8H_{18}$ 、 $n-C_{10}H_{22}$ 、 $n-C_{12}H_{26}$ 、 $n-C_{14}H_{30}$ 、 $n-C_{16}H_{34}$ 、およびポリメチレンに関する実験値を用いて検討することによって理論式の妥当性を確めた。

第4章では液体に対して導かれた修正 Flory- $m$  式を溶液 (2成分混合物) に拡張し、過剰エンタルピー、過剰体積、過剰化学ポテンシャルを評価する式を導き、異なった  $m$  値に対する理論曲線を  $n$ -アルカンの2成分混合物、 $n-C_6H_{14}/n-C_{10}H_{14}$  および  $n-C_7H_{16}/n-C_{16}H_{34}$  系に関する実験結果と比較した。この計算で、Flory の交換エンタルピーパラメータ  $X_{12}$  は、過剰エンタルピーと過剰体積の実験データの双方を満足するような  $\Gamma$  値 ( $X_{12}$  に含まれるパラメータ) から求められ、 $m=1.0, 1.1, 1.2$  に対する  $\Gamma$

の値はそれぞれ 1.4, 1.5, 1.6 と見積られた。これら  $\Gamma$  の値を用いて計算した過剰化学ポテンシャル曲線を実験結果と比較することによって、理論と実験の一致が  $m$  値の増加とともに良好になることを確めた。

第 5 章は状態方程式の斥力項に Flory 式の代りに F, H, N. 式 (藤沢・浜田・中島の式) を、引力項に前出の  $E_0 = -A/V^m$  の関係を用いて誘導した修正 F. H. N. - $m$  式の液体 ( $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  および  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ ) ならびに溶液 ( $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$  混合物) への適合性を検討したもので、液体に対しては修正 F. H. N. - $m$  式が修正 Flory- $m$  式よりも優れた適用性を示すが、溶液に関する過剰化学ポテンシャルによる検討では修正 Flory- $m$  式の適合性が僅かに良好であることを見出した。これら第 3～5 章の結果から、修正 Flory- $m$  式、修正 F. H. N. - $m$  式がともに従来の理論の不完全性を補填する有力な状態方程式であることが理解される。

第 6 章と第 7 章は Flory 理論の交換エンタルピーパラメータ  $X_{12}$  を過剰エンタルピー  $\Delta H_M$  と過剰体積  $V^E$  の両面から実験的に検討したもので、高分子としては熱膨張係数  $\alpha$ 、等温圧縮率  $\beta$  の小さいポリイソブチレン (PIB) を、溶媒としては脂肪族と芳香族の両方の性質をもつエチルベンゼン (EB) が用いられた。この組合せは両成分の  $\alpha$  の値が大きく相違する点で理論の検討に適している。まず、第 6 章では無限希薄溶液に関する PIB と EB の過剰エンタルピー  $\Delta H_M(\infty)$  が、マイクロカロリーメータを用いて 18～70℃ の温度域で高精度で測定された。この系のセグメントあたりの表面積比  $S_2/S_1$  は PIB (添字 2) と EB (添字 1) の分子ジメンションから 0.65 と見積られ、この数値を用いて Flory 式から  $X_{12}$  が評価され、18.2℃～69.2℃ で  $X_{12} = 18.0 \sim 10.7 \text{ J cm}^{-3}$  の結果が得られた。さらに、過剰化学ポテンシャルに関する実験結果と組合せて、Flory 理論で用いられているパラメータ  $Q_{12}$  を評価し、この系は  $Q_{12}$  の効果が大きいことを見出した。

第 7 章では PIB-EB 系について混合による過剰体積  $V^E$  を 10℃, 35℃ で混合比の関数として測定し、前出の  $S_2/S_1$  値を用いて Flory 式から  $X_{12}$  を評価した。得られた  $X_{12}$  の値は 10℃, 35℃ でそれぞれ 6.9, 3.8  $\text{J cm}^{-3}$  であり、これらは前章の数値よりかなり小さい。また、 $V^E$  の温度依存性、無限希釈系の高分子の部分比容についても考察が行われた。以上、第 6 章と第 7 章の結果を総合すると、Flory 理論は実験結果を定性的に説明するが、より定量的には状態方程式と交換相互作用の二つの寄与に関して修正が必要であることが明らかである。

## 論文審査の結果の要旨

高分子溶液の熱力学理論には溶質高分子と溶媒のそれぞれに関する状態方程式の寄与と、溶質高分子と溶媒の間の交換相互作用の寄与とが考慮され、この二つの観点から理論の修正、改良が行われているが、解析には多くの熱力学量の集積が必要であり、現在までの研究も極めて僅かである。本論文は、状態方程式の寄与を、形態エネルギーと体積との相関関係に注目して考察し、理論の改良を試みるとともに、交換相互作用の寄与を実験的に検討したもので、得られた注目すべき成果は以下のようにまとめられる。

1. 液体の形態エネルギー  $E_0$  と体積  $V$  の間に認められている式  $E_0 = -A/V^m$  を導入して液体重合体に関する Flory 式を修正して状態方程式を導き、 $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{38}$  などの  $n$ -アルカン、およびポリメチレンに関する熱膨張係数、熱圧力係数の値を用いて理論の検証を行ない、この状態方程式の妥当性を

確めた。

2. 前述の式を溶液（2成分混合物）に拡張して、混合による過剰エンタルピー、過剰体積、過剰化学ポテンシャルを評価する式を導き、得られた式を  $C_6$  と  $C_{16}$  の  $n$ -アルカン混合物ならびに  $C_7$  と  $C_{16}$  の  $n$ -アルカン混合物に関する実験結果と比較し、過剰エンタルピーと過剰体積の実験結果を満足するように交換エンタルピーパラメータを選ぶと、 $m$ の増加とともに過剰化学ポテンシャルの理論曲線が実験データを満足することを明らかにした。

3. 状態方程式の斥力項として以前に藤沢・浜田・中島が提案した関係式を、引力項として前出の  $E_0 = -A/V^m$  の関係式を用いて、液体ならびに溶液に関する熱力学式を導き、上述と同様の検討を行なって、液体に関しては1で得られた式より適合性が優れていること、溶液に関しては2で得られた式が僅かに適合性がよいことを指摘した。

4. 高分子と溶媒の混合時における過剰エンタルピーおよび過剰体積を高精度で測定する方法を確立した。

5. 熱膨張係数が大幅に異なるポリイソブチレンとエチルベンゼンの混合系について過剰エンタルピー、過剰体積を測定し、過剰化学ポテンシャルに対する実験結果を組み合わせることによって交換相互作用の寄与を詳細に検討し、従来の理論の問題点を定量的に明らかにした。

以上を要約するに、本論文は液体高分子ならびに高分子溶液に関する従来の熱力学理論を状態方程式に注目して改良し、理論式を導くとともに各種熱力学量を用いて詳細な考察を加えたもので、学術上はもとより実際面にも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。