

氏 名 小 川 俊 夫  
お がわ とし お  
 学位の種類 工 学 博 士  
 学位記番号 論 工 博 第 927 号  
 学位授与の日付 昭 和 51 年 9 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 **Fractionation and Characterization of Polyolefins**  
 (ポリオレフィンの分別及びキャラクタリゼーション)

(主 査)  
 論文調査委員 教 授 稲 垣 博 教 授 中 島 章 夫 教 授 小 野 木 重 治

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリオレフィン、特に結晶性ポリプロピレン (PP), エチレン-プロピレン共重合体 (E-P) の分子量分布及び E-P については組成分布を含めた分子特性を求めるカラム分別法の確立とそれに基づく特性化の問題を実験的ならびに電算機シミュレーションによって解明したもので8章から成っている。

第1章では本研究のもつ工業的意義を学術的見地から考察し、以後の各章で取り扱う内容を略述している。一般に PP の分子量分別には立体規則性の影響が重なりあうため、第2章で著者は先ず PP-溶媒-非溶媒系での相平衡関係を調べ、液-液平衡成立の諸条件を探索し、また、カラム分別操作上の諸条件、例えば、担体粒子への試料ポリマーの沈着法、カラム中への担体の充填法及び分別温度と溶出温度の相関性などにつき詳細な検討を行った。これらの諸条件を最適化して得られた各フラクションの分子量分布と出発原料のそれとの関連性を分別の電算機シミュレーションに基づいて考察し、Flory-Huggins 理論に従って分別が行われたことを明らかにした。

第3章ではカラム分別、特に多量の試料の分別に重要な担体粒子への試料沈着法を実験的に扱った研究結果を述べている。正しい分子量分別を達成するため、従来、必須の条件と考えられてきた沈着法、すなわち、担体粒子表面に試料 PP を分子量の大きな成分から順次多層構造的に沈着させる方法を検討した結果、このような沈着状態は現出せず、実際には、試料はほぼ球晶単位ごとに担体上に付着しているにすぎないことを実証した。この結果から、試料 PP を直径  $30\mu$  以下の均等な球晶微粒子とする条件を調べ、得られた微粒子を担体と単に混合した系に溶出操作を施し、高試料負荷でも正しい分別が可能であることを明らかにした。

高試料負荷での分別を達成する今一つの因子、溶媒と非溶媒の選択とその組み合わせの問題を実験的に検討したのが第4章の内容である。著者の指摘した重要な点は、溶媒及び非溶媒ともども、それらの沸点が分別温度より充分高く、かつ低粘度であることであり、このような条件が満たされたとき得られた PP フラクションの分子量分布は 150 g 程度の試料負荷であったにもかかわらず重量平均分子量と数平均分子量

比 ( $M_w/M_n$ ) が 1.2 程度の値をもち、従来 PP について得られたフラクションの分布より極めて狭いものであることが見出された。

第 5 章では PP の立体規則性が分子量分別に及ぼす影響について論じられている。著者は固-液平衡下でのカラム分別を行い、PP 市販品が融点降下理論に従って分別されており、基本的には立体規則性度による分別が可能であることを指摘した。しかし、得られたフラクションの  $M_w/M_n$  は 2.0~2.5 であり、原試料の値より低かったことから、分子量分別も同時に行われたものと結論した。

第 6 章には高衝撃性 PP (HI-PP)、すなわち、エチレンを共重合させた PP 樹脂の性能と関連する分子特性、例えば、分子量分布、組成分布さらにモノマー配列様式の分布などを調べるための基礎的知見がまとめられている。まず、組成差のみによる分別に適した溶媒-非溶媒系が PP とポリエチレン (PE) のブレンドについて探索され、適当と認められた系を用いて E-P 試料のカラム分別が実施された。その結果、いわゆるクロス分別によって煩雑な操作を必要とするが、組成と分子量による分別が可能であり、さらに固-液平衡の成立する条件下では、モノマー配列様式の差による分別も可能であることが示された。

第 7 章は市販 HI-PP の特性化解析を取り扱ったものである。種々な HI-PP 製品を第 6 章で示された分別条件下で分別すると、得られる分子量分布、組成分布はいずれも単なる E-P 試料と極めて異なった様相を示すことを見出し、著者はこの理由を明らかにするため電算機シミュレーションを行った。すなわち、PP, PE, E-P 三種の可能な組み合わせブレンドにつき分別のシミュレーションを行い、この結果から市販 HI-PP の多くが示す分子量と組成による分別挙動の異常性は、これらが PP と E-P とのブレンドであると考えると合理的に説明しうることを指摘し、かつ、そのブレンドの混合比についても予測可能であることを実証した。

第 8 章において著者は迅速かつ確実な数平均分子量決定法を提案し、その実用性について検討した結果を示している。すなわち、最近の高速浸透圧計の性能向上を考慮に入れ、第 2 ビリアル係数の補正法を予め確立し、浸透圧を単一濃度で測定し分子量を決定した。幾多の検討の結果、本研究に用いた PP, PE, E-P 試料の分子量を誤差数パーセントの精度で測定しうることを示した。

## 論文審査の結果の要旨

結晶性ポリプロピレン (PP) は今日、工業的に生産されている極めて重要な工業材料であるが、そのキャラクタリゼーションには今なお未解決の問題が多い。その理由の主な点は、このポリマーが常に広い分子量分布をもつことである。それ故、通常、ポリマーに適用可能なキャラクタリゼーションの方法により得られる平均分子量、平均立体規則性度などの分子特性は PP の物性を記述するには余りにも不適当である。したがって、先ず分子量差による分別を行い、得られた各フラクションについて分子特性と物性の関係を調べる必要がある。しかし、この目的の分別では多量の試料の処理を必要とし、また、少なくとも 150 °C 以上で操作せねばならぬという悪条件のため、従来の研究報告には満足なものが少ない。本論文の前半、四つの章はこの問題を解決するため、特に多量の PP 試料のカラム分別条件と方法を詳細に検討した結果を取り扱ったもので、得られた重要な知見は以下のごとくまとめられる。

- 1) 分子量分別は液-液平衡下で行いうるが、使用する溶剤と非溶剤はいずれも高沸点かつ低粘度であ

って 160~170℃ における分別操作に適合しなければならない。この条件が満足されれば、使用するカラムの大きさに対し従来予想されていた試料負荷の 4~5 倍の分別が正常に行われ、かつ、分子量分布の極めて狭いフラクションが得られる。

2) カラム充填用担体へのポリマー沈着状態を検討した結果、従来一般に想像されていた状態は実際に出現していないことを見出し、試料ポリマーを 30  $\mu$  以下の可及的均等な直径を有する微粒子に造粒する方法を開発し、これと担体粒子とを混合した系に溶出操作を加えることにより有効な分子量分別が可能であることを実証した。

3) 150 g 程度の試料を一度に分別しうる装置を設計し、上記の諸条件を考慮した分別実験を行い、分別が正常に進行し、得られた各数 g 以上のフラクションは重量平均分子量と数平均分子量の比で 1.2 という極めて狭い分布をもつことを確認した。なお、初期及び最終フラクションの分布が上記の値より大きくなる現象について、Flory-Huggins 理論を仮定した電算機シミュレーションを行い、それが理論的に避けられないものであることを示した。

本論文の後半、二つの章ではエチレンを共重合させて製造される高衝撃性 PP (HI-PP) 工業製品の組成及び分子量分布に関する研究がまとめられている。市販 HI-PP をカラム分別に供し、得られる組成分布の様相はエチレン-プロピレン共重合体 (E-P) について得られたものとは全く異なっていることを認め、この理由を解明するため、著者は PP, E-P, ポリエチレンの三種につき可能なブレンドを想定し、これらブレンドの組成分別を電算機シミュレーションにより調べた結果、PP と E-P とのブレンドの挙動が市販 HI-PP のそれとよく一致することを認め、また、同様な実験を分子量分別についても実施して同じ結論に到達し、市販 HI-PP の分別によるキャラクタリゼーションの方法を確立した。

以上要するに本論文は、工業的に重要な意味をもつ PP と HI-PP の分別ならびにキャラクタリゼーションの方法に新しい知見を提供し、かつ従来不可能視されていた PP の多量分別を遂行する方法を確立したもので、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。