

【225】

氏名	阪口文雄
	さかぐちふみお
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第128号
学位授与の日付	昭和42年5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	工学研究科繊維化学専攻
学位論文題目	結晶性オレフィン重合体および共重合体の分子構造と物性に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 辻 和一郎 教授 小野木 重治 教授 堀尾 正雄

論文内容の要旨

本論文は比較的新しいポリオレフィンであり、工業的にも興味のあるアイソタクチックポリブテン-1，ポリペンテン-1，ポリ-3-メチルブテン-1，ポリ-4-メチルペンテン-1，ポリスチレンなどのポリオレフィンおよびこれらに関する種々の共重合物の構造および物性について研究した結果をまとめたものであって、6章から成っている。

第1章はアイソタクチックポリスチレンに関するものであって、まず種々の有機金属化合物触媒を用いて重合した立体規則性ポリスチレンの最終到達結晶化度と立体規則度との関係について検討が行なわれた。原料ポリマーを熱アセトンで抽出してアタクチックポリマーを除去したものを約 270°C で熱圧したフィルムをドライアイス-メタノール系で急冷し、密度測定の結果から最大結晶化速度を示す 185°C で30分アニリングして結晶化を行なった。基礎的な問題として結晶化度をX線法、密度法および示差熱分析法により測定し、それぞれの結果を比較していずれも相互に直線関係を示すことが認められた。X線法と示差熱分析法による値は良い一致を示し、密度法はやや低い結果を与えた。また溶液状態での赤外吸収スペクトルを測定して非晶性アタクチックポリスチレンのそれと比較して 583 cm⁻¹ の吸収が分子の立体特異性に関与するバンドであることを認め、これと最終到達結晶化度との間に比例関係があることを認めた。

次にアイソタクチックポリスチレンフィルムの機械的性質について検討し、引張強度、ヤング率がアニリングにより低下することが認められた。また熔融紡糸により繊維をつくったが、低ドラフト倍率では脆弱で、高ドラフト繊維の延伸によって 2~4 g/d の引張強度が得られた。しかしながら結晶性ポリスチレンは脆い性質があり、また繊維の延伸も困難性があるようであるので、これらの性質を改良することをも目的として次に立体規則性触媒によりスチレンとプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘプテン-1、デセン-1などとの共重合を行ない、共重合性、共重合物の構造、結晶性などについて検討した。各系のモノマー反応性比を求め、スチレンの α -オレフィンモノマーに対する共重合性はその側鎖基が長

くなる程増大することが知られた。生成粗共重合物は各成分の溶解特性を利用して逐次抽出によりホモポリマーを除去し、共重合物の組成は赤外吸収スペクトルを利用した検量曲線によって決定した。これらの共重合物フィルムは機械的、物理的性質を共重合モノマーの化学構造、組成などと関連付けて検討した。ヘプテン-1やデセン-1などの長い直鎖状側鎖を持つ α -オレフィン少量共重合させることにより、結晶性ポリスチレンの融点を大きく低下することなく、脆さなどの難点を改良し得る見込みが示された。

第2章はポリ-4-メチルペンテン-1に関する研究である。チーグラ-ナッタ触媒を用いて重合したポリ-4-メチルペンテン-1を一連の溶媒系で沸点における逐次抽出を行なって得られた各分別区分フィルムの動的粘弾性を検討した。未延伸結晶化フィルムでは非晶相の分子鎖セグメントの運動に基づく吸収である $\tan \delta$ の極大温度は結晶化度の増大に伴って低温側に移動することが認められ、また延伸物では立体規則度の増大に伴い損失弾性率 E'' の 45°C 付近に現われる極大の温度は高温側に移動することが見られた。フィルム作成時の融態からの冷却条件を異にする場合について動的弾性率 E' および損失弾性率 E'' の温度依存性についても検討を行なった。一般の傾向と異なり E' が大きい程 E'' の吸収強度が大きい。このポリマーの固体物性の特異な挙動は 50°C 以下において結晶相よりも非晶相の方が密度が大きいという異常性に基づくものとして解釈された。

次に4-メチルペンテン-1とプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、デセン-1、3-メチルブテン-1、スチレンなどのオレフィンモノマーとの共重合体を合成し、それらの構造および物性について研究を行なった。ブテン-1、ペンテン-1、デセン-1、3-メチルブテン-1は4-メチルペンテン-1との間に共重合両モノマーが結晶相に入ったいわゆる混晶を生じること (cocrystallization) を共重合組成比の変化による単位胞の面間隔の連続的变化などから想定し、両モノマーの分子構造、結晶構造の類似が要因であるとして考察を行なった。

ポリ-4-メチルペンテン-1は実用材料として高い融点、低い密度、高い透明性などの特性を持つが、 50°C 以上の温度において抗張的性質の温度による低下が大きいことが短所として挙げられる。これに対し機械的性質の温度係数のより小さいスチレンや3-メチルブテン-1をブロック的あるいはランダムに共重合させるとこの短所を改良し得ることが知られた。

第3章は3-メチルブテン-1とブテン-1、ペンテン-1、デセン-1、4-メチルペンテン-1などとの共重合体について同様の研究を行なった結果であって、これらの共重合体はすべて混晶を生じ得ることが想定され、特にペンテン-1や4-メチルペンテン-1との共重合体は成分ホモポリマーの結晶構造の類似から高度の cocrystallization を生じる傾向が大きいことが認められた。長い側鎖基を持つデセン-1のようなコモノマーは結晶相中に非晶欠陥として存在するものかと推察された。

第4章はポリブテン-1およびブテン-1の共重合体に関する研究である。ポリブテン-1には3種の結晶変態 (I, II, III) が存在し、融体から急冷すると正方晶系の Form II型を形成し、これを室温で長時間アニリングしたり、延伸すると六方晶系の Form I型に転移することが知られているが、ブテン-1の共重合比の高い4-メチルペンテン-1あるいは3-メチルブテン-1とブテン-1との共重合体ではブテン-1の Form II型の形で混晶を生じ、Form IIが安定化されて Form Iへの転移が妨げられることがX線の研究や密度測定などによって知られた。しかしながらプロピレンやスチレンとの共重合ではこのよ

うなことは認められず、逆に Form II から I への転移速度はむしろ高められた。

ポリブテン-1 およびその共重合体繊維をつくってその機械的性質と Form I, II の結晶変態の関係について研究を行なった。引張強度は両結晶型において差はないが、伸度は Form I 型の方が著しく小さく、延伸が行ない難い。紡糸時のドラフト倍率3倍以上の繊維では Form I の結晶のみが存在することがX線的に確かめられ、Form I 型では後延伸が困難であるが、ブテン-1 に少量の4-メチルペンテン-1 あるいは3-メチルブテン-1 を共重合させると前述のように Form II 型の混晶を生じて Form II 型が安定化されて、伸度の低下や後延伸の困難性が改良され、フィルムの失透も防がれるなどの利点を得ることが知られた。

第5章はポリペンテン-1 に関するものである。ポリペンテン-1 には2種類の結晶変態があり、Form II 型は室温では安定であるが、50~80°C でアニーリングすると Form I 型に転移する。しかしペンテン-1 と3-メチルブテン-1 との共重合体では Form II 型で混晶を生じて Form I への転移が妨げられることが認められた。また3-メチルブテン-1 に少量のペンテン-1 を共重合させると、ポリ-3-メチルブテン-1 の高融点をあまり低下せず脆さを改良するのに役立つことが知られた。

第6章は可溶性均一系触媒を用いてできるだけ組成の均一なエチレン-ブテン-1 ランダム共重合体を合成し、混晶の生成について検討した。熔融結晶化物では混晶を生じ難いが、希薄溶液から結晶化させた単結晶においては混晶生成の可能性が認められ、それらを成分ホモポリマー結晶の単位胞構造の類似性見地から考察を行なった。

論文審査の結果の要旨

アイソタクチックポリブテン-1, ポリペンテン-1, ポリ-3-メチルブテン-1, ポリ-4-メチルペンテン-1, ポリスチレンなどは新しい結晶性ポリオレフィンとして興味があるが、これらの重合体特に共重合体の構造や物性については未だ研究が少ないので著者はこれらについて研究を行なった。これらのポリオレフィンはそれぞれ特性を持つが、また実用上の短所ともいべき性質を持っているので、本研究も共重合による改質を重要な目的として進められた。

アイソタクチックポリスチレンのフィルムや繊維の機械的性質について研究が行なわれたが、脆弱性があり繊維の延伸にも困難性があるので、これらを改善するためにプロピレン、ブテン-1, ペンテン-1, ヘプテン-1, デセン-1 などとの共重合について研究が行なわれ、ヘプテン-1, デセン-1 などの長い側鎖を持つオレフィンを共重合させることにより脆さなどを改善し得ることが示された。

次にチーグラ-ナッタ触媒を用いて重合したポリ-4-メチルペンテン-1 を種々の溶媒で沸点における逐次抽出を行なって得られた立体規則度を異にする分別区分フィルムの動的粘弾性を検討し、結晶相よりも非晶相の方が密度が大きいというこのポリマーの特異性に基づくものと考えられる種々の異常性を明らかにした。さらに4-メチルペンテン-1 とプロピレン、ブテン-1, ペンテン-1, デセン-1, 3-メチルブテン-1, スチレンとの共重合体を合成し、それらの構造および物性について研究が行なわれた。ブテン-1, ペンテン-1, 3-メチルブテン-1, デセン-1 は4-メチルペンテン-1 との間に共重合両モノマー成分が結晶相中に共存する混晶を形成することを共重合組成の変化による密度や結晶面間隔の連続的

変化などから推定し、単体重合体の分子構造や結晶構造の類似性と関連して考察している。ポリ-4-メチルペンテン-1の短所として50°C以上において抗張的性質の温度による低下が大きいことが挙げられるが、スチレンや3-メチルブテン-1との共重合によりこれを改善し得ることが知られた。3-メチルブテン-1とブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、デセン-1との共重合体においても混晶を生成することが認められた。

ポリブテン-1の融体から急冷すると得られる結晶変態II型は室温放置または延伸によりI型に転移するが、ブテン-1に少量の4-メチルペンテン-1あるいは3-メチルブテン-1を共重合させるとII型の形で混晶を形成し、I型への転移が妨げられることが見出された。ポリブテン-1繊維は紡糸時のドラフトによりI型結晶を生成し後延伸性が悪いが、4-メチルペンテン-1や3-メチルブテン-1の共重合によりII型結晶が得られ、伸度や後延伸性が高められ、繊維やフィルムの失透も防がれることが明らかにされた。

ポリペンテン-1にも結晶変態I、IIがあり、50~80°CでアニーリングするとII型からI型へ転移するが、ペンテン-1に3-メチルブテン-1を共重合させると混晶を形成してこの転移が妨げられることが知られ、また3-メチルブテン-1に少量のペンテン-1を共重合させるとポリ-3-メチルブテン-1の高い融点を大きく低下することなくその脆さを改善し得ることが認められた。またブテン-1とエチレンとの共重合体についても研究が行なわれた。

以上述べたようにこの論文は比較的新しいオレフィン系重合体および共重合体を多数合成し、その構造、物性について研究を行なって多くの有用な事実を見出し、繊維、プラスチックなどへの応用に役立つ基礎的知見を与えたものであり、学術的、工業的に貢献するところが多く、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。