

【239】

氏 名	和 才 剛
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 86 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 6 月 22 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	X線回折法による高分子の固体構造に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 堀 尾 正 雄 教 授 小 田 良 平

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は種々の新しい結晶性高分子の構造をX線的に研究したもので、8種の新高分子の結晶構造を決定している。これによって得られた知見をもとにして、らせん構造のらせんの巻き数が何によって定るかを理論的および実験的に明らかにしている。内容は9章よりなっている。

第1章は結晶性アイソタクチックポリメチルビニルケトンの構造の研究であって、 7_2 らせん、内部回転角 169° および -73° 、結晶構造は正方晶系、 $a=14.56\text{\AA}$ 、 $c=14.40\text{\AA}$ 、空間群 P_4 であることを明らかにした。

第2章ではポリアクリル酸エステルおよびチオールエステルの結晶構造について研究している。 n -ブチルエステルは不均一系アニオン重合でもX線的に非晶性ポリマーしか与えないが、ラジカル重合による通常の非晶性ポリマーと異った赤外吸収スペクトルを与えることを見出し、立体規則性ポリマーであることを明らかにした。すなわち前者を加水分解して得られるポリアクリル酸が明らかに結晶性であることを確めた。その繊維周期は $6.4\sim 6.5\text{\AA}$ 、内部回転角 180° および -60° の 3_1 らせん構造を保持するアイソタクチックポリマーである。ポリアクリル酸 n -プロピルチオールエステルは結晶性であり、しかも結晶多形が存在することを見出した。

第3章ではポリ- β -プロピオラクトンについて研究し、2種の分子構造の存在することを明らかにした。すなわち一つは α 型で $7.02\text{\AA}$ の繊維周期をもつ 2_1 らせん構造で、他は β 型で繊維周期 $4.82\text{\AA}$ の平面ジグザグ構造のものである。 β 型構造は熱処理などで α 型構造に移転する。

第4章はポリグリコリドの分子構造および結晶構造の研究である。繊維周期 $7.04\text{\AA}$ で2個のモノマー単位が平面ジグザグにつながり、結晶構造は斜方晶系に属し、 $a=6.36\text{\AA}$ 、 $b=5.13\text{\AA}$ 、 $c=7.04\text{\AA}$ の格子定数を示す。 $P2_1 2_1 2_1$ の空間群を形成していることを明らかにした。

第5章はポリラクチドの研究をのべている。繊維周期は $19.70\text{\AA}$ 分子構造は 7_2 らせんのアイソタクチック構造であり、内部回転角はトランス-トランス-ゴーシュのくりかえしで、ポリエチレングリコールと

類似している。D-乳酸のポリマーは特に右まきばかりの分子鎖しか存在しないことを立体配座の位置エネルギーの大きさよりも結論した。

第6章はポリ3,3-ビス(クロロメチル)オキサシクロブタンの構造の研究である。このポリマーも結晶多形が存在し、分子構造は繊維週期 $4.82\text{\AA}$ の同一の平面ジグザグ構造であるが、分子鎖の充填の異なったものを2種類確認した。その一つの α 型の結晶構造は斜方晶系で $pnnm$ の空間群に属し、他方 β 型の結晶構造は単斜晶系で空間群は Bm が対応できるとしている。

第7章はポリクロロアセトアルデヒドの研究である。モノクロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒドおよびトリクロロアセトアルデヒドのポリマーは延伸によって配向試料を得ることが困難であるので、ロールをかけて配向試料をつくり、すでに結晶構造の明らかにされているポリアセトアルデヒドのロールをかけた配向試料と比較している。その結果、これらのポリマーではすべてロール面と平行に繊維軸がならぶことがX線回折写真より明かにされ、分子構造はポリアセトアルデヒドと同様、アイソタクチックの 4_1 らせん構造であり、結晶構造は正方晶系、空間群 $I4_1/a$ を対応させている。

第8章はポリアセトンの結晶構造についてのべている。プロピレンとアセトンの2段重合で得られたポリマーのクロロホルム可溶部の試料を冷延伸して試料をつくり、このX線繊維写真より分子構造は 7_2 らせん、結晶構造は正方晶系、空間群は P_4 を対応させている。

以上多くの新高分子の分子構造および結晶構造を詳細に研究したが、第9章においてはこれら結晶性高分子のらせん構造を理論的に推論している。その方法はNattaがポリプロピレンについて行なった方法と同一であるが、これを種々の高分子に拡張応用した。すなわち結晶構造では規則正しいらせん構造をとるとして、近接原子団の相互作用と内部回転角の変化による内部エネルギーを計算し、それが最小になるような構造が最も確からしいものと推定した。その結果、ポリプロピレンの他、ポリ α -オレフィン、すなわちポリ-5-メチルヘキセン-1 (3_1 らせん)、ポリ-5-メチルヘプテン-1, (3_1 らせん)、ポリビニルシクロヘキサン (4_1 らせん)、ポリ-4-メチルペンテン-1 (7_2 らせん)、ポリ-4-メチルヘキセン-1 (7_2 らせん)、ポリ-3-メチルブテン-1 (4_1 らせん) の計算による推定構造がすべて従来のX線的研究の結果と一致することを確めた。

最後にポリイソブチレンは従来 8_2 らせんと考えられているが、X線的に等価である 8_3 らせんの方が内部エネルギーが遙かに小さいことより 8_3 らせんを考えるべきことを提案している。

論文審査の結果の要旨

Natta が結晶性ポリ α -オレフィンの合成に成功して以来、その他の高分子についても多くの新しい結晶性のポリマーが得られるようになったが、その結晶構造が不明のものが多かった。著者はX線回折および赤外吸収スペクトルを用いてこれを解明している。その方法は新しいものではないが研究は非常に労苦の多いもので試料の作成等にも技術上多くの難点をもつものである。著者はつぎの新しい結晶性ポリマーをつくり、X線的に克明にその分子構造および結晶構造を明らかにした。ポリメチルビニルケトン (7_2 らせん構造 P_4 -空間群)、ポリアクリル酸 α -ブチルエステル加水分解より得られる結晶性アイソタクチックポリアクリル酸 (3_1 らせん構造)、ポリアクリル酸 n -プロピルチオールエステル(多形)、ポリ- β -プロ

ピオラクトン (2_1 らせんの α 型と平面ジグザグの β 型), ポリグリコリド (平面ジグザグ型, $P2_12_12_1$ 空間群), ポリ D-ラクチド (7_2 らせん, 右まき構造), ポリ 3,3-ビス (クロロメチル) オキサシクロブタン (平面ジグザグ構造, $Pnnm$ 空間群, 斜方晶系の α 型と Bm 空間群, 単斜晶系の β 型), ポリクロロアセトアルデヒド (4_1 らせん, 正方晶系) ポリアセトン (7_2 らせん, 正方晶系, 空間群 $P4_1$ -らせん)。最後にこれらのらせん構造を理論的に推測するためにポリプロピレンにつき Natta が行なった方法を多くの高分子に拡張することを試みている。すなわち結晶構造がらせん構造をとる場合, 近接原子団の相互作用と内部回転角の変化による内部エネルギーが最小の値をとることを仮定しらせん構造を推定した。その結果, ポリプロレンの他, ポリ- α -オレフィン, すなわちポリ-5-メチルヘキセン-1 (3_1 らせん), ポリ-5-メチルヘプテン-1 (3_1 らせん), ポリビニルシクロヘキサン (4_1 らせん), ポリ-4-メチルペンテン-1 (7_2 らせん), ポリ-4-メチルヘキセン-1 (7_2 らせん), ポリ-3-メチルブテン-1 (4_1 らせん) の計算による推定構造がすべて従来の X 線的研究の結果と一致することを確認した。またポリイソブチレンは従来 8_3 らせんと考えられているが, X 線的にそれと等価である 8_3 らせんの方が内部エネルギーが遙かに小さいことにより, 8_3 らせんの方を考えるべきことを提案している。

これを要するに, 本研究は多数の新しい高分子の構造を X 線的に解明するとともに結晶構造と内部構造を Natta の計算方法により予言できることを確立したもので, 学術上, 工業上貢献するところがすくなくない。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。