

氏 名	青 木 良 栄 あお き よし ひで
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 102 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 6 月 21 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	塩素化アイソタクチック・ポリプロピレンに関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 堀 尾 正 雄 教 授 岡 村 誠 三 教 授 桜 田 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、アイソタクチック・ポリプロピレン(以下 IPP)の塩素化反応, 反応生成物(以下 Cl-IPP)の構造, Cl-IPP の性質, Cl-IPP の IPP に対する接着性および接着に関する工業的研究を取り扱ったもので, 6章から成っている。

第1章においては本研究の概要について記し, 第2章においては IPP の塩素化反応に関して行なった研究結果について記している。IPP の塩素化については, 微粉末を食塩粉末中に分散させて行なった実験(以下粉末塩素化)の報告があるだけで, IPP 溶液の塩素化に関する研究(以下溶液塩素化)は見当らない。著者はテトラクロルエタン(以下 TCAN) およびテトラクロルエチレン(以下 TCEN)を溶剤とし IPP の溶液塩素化の実験を行なうとともに, 粉末塩素化をも行ない両者の反応にみられる相違を明らかにしている。溶液塩素化においては, 塩素導入速度がある値以上になると, 一分子反応式に従う。塩素化反応は他の場合と同様に, 光の影響を強く受ける。著者は IPP の TCAN 溶液の塩素化を 100°, 110°, 120° および 130°C にて昼光, ランプによる照射および光遮断下において行ない, 光の反応促進作用と温度の影響とを明らかにし, 暗黒反応の見掛けの活性化エネルギーとして 18.0 Kcal/mole の値を得ている。アタクチック・ポリプロピレンと IPP の溶液塩素化反応速度を比較すると, 前者の速度が少し高いが差は僅少である。塩素化物の性質は塩素化の条件によって異なる。融点は塩素含有量が増加するとともに低下するが, 同一塩素含有量においては, TCEN 中で塩素化したものの融点が最も低く, 粉末塩素化物の融点が最も高い。TCAN 中で塩素化したものの融点はその中間に位するが, 高温で塩素化したものほど融点が低い。また溶解性をみると, TCEN 中で塩素化したものが最も溶解しやすく, 粉末塩素化物は最も溶解しにくい。TCAN 中で塩素化したものの溶解性はその中間に位し, 高温で塩素化したものほど溶解性が良い。融点と溶解性との間には明らかに相関性がみられ, 貧溶媒中で塩素化したものほど融点が高く溶解性が小さく, 粉末塩素化物はその極端の値をとる。

第3章において, 著者は種々の条件のもとで得られた塩素化物を一旦溶液としたのちフィルムに加工

し、それを延伸したもののX線回折像を観察し、Cl-IPPの構造に関して興味ある知見を得たことを述べている。TCEN中100°Cで塩素化したものは、塩素含有量33%までは結晶性のX線回折像を示すが、塩素含有量がこの極限を越えると回折像を示さなくなる。Cl-IPPのX線回折像はIPPのそれと酷似で、単位胞のaおよびc(分子鎖軸)の値はIPPのそれらとほぼ同じであるが、bは塩素含有量が増加するとともに明瞭に増加する。一方粉末塩素化物では、塩素含有量約50%まで結晶性回折像を示す。aおよびcの値はIPPのそれらと同じであるが、bの値は最初は塩素含有量とともに増加し、塩素含有量がさらに大きくなると減少し始め次第にIPPのbの値に近づく。bの値が変化しても明瞭な回折像を示すことは、塩素化されたセグメントも結晶にあずかりうることを示すもので、IPPとCl-IPPとは混晶をつくることを物語る。

TCEN中で塩素化する場合には塩素は鎖中に不規則に分布するが、粉末塩素化の場合には塩素は主として非晶部に集中しブロック状のCl-IPPを生成する。前者では常に混晶をつくるのに反し、後者では、特に塩素量が多い場合、塩素化されたブロックは結晶しにくくなり、未置換のIPPセグメントだけが主に結晶するので格子定数はIPPのそれに近づく。貧溶媒のTCANに溶解して塩素化したもののbの値は、同一塩素量ではTCEN中で塩素化したものと、粉末塩素化物のそれとの中間に位し、溶解性の悪い状態で塩素化したものほど粉末塩素化物に近い回折像を示し、溶液中においても固体状態と類似の反応選択性のあることがわかる。また結晶化度を求めるとTCEN中で塩素化したものの値が最も低く粉末塩素化物の値が最も高い。これも後者では塩素がブロック状に集中していることに基づく。TCAN中で塩素化したものの結晶化度は両者の中間に位する。前章で述べた融点および溶解性と塩素化条件との関係もこれと全く同様に説明される。

著者はさらにCl-IPPの赤外スペクトルを観察し、結晶化バンド 998 cm^{-1} の強度から結晶化度を算出しX線回折像から算出した結果と同一の関係を確認している。また800から 600 cm^{-1} の間に数多のC-Cl振動に基づくバンドを観察し、その帰属について論じている。

第4章においてはCl-IPPの融点、機械的性質、熱安定性その他について記している。融点については第2章において既に論じられたが、本章では特に塩素含有量が35%を越えると、粉末塩素化物、TCEN溶液塩素化物、アタクチック・ポリプロピレン塩素化物の融点の間に差が少なくなり60%以上においてはIPPよりも高い融点を示すに至ることを述べている。高度塩素化物はいずれも非晶質となり、未塩素化物質に見られた差が消失し、極性基による分子凝集力の増加により融点が上昇する。次に降伏応力およびヤング率は塩素含有量とともに大きくなる。貧溶媒中で塩素化したものほど降伏応力およびヤング率が高い。熱安定性については塩素化条件はほとんど影響しない。

第5章はCl-IPPとIPPとの接着性に関する実験を取り扱っている。著者は接着性を評価する指標として、単位面積当りの剝離エネルギーAを算定する方法を提案し、IPPブロックの上に、IPPフィルムを接着する実験を行なっている。IPPは工業材料として最近とみに興味をもたれているが、接着性の悪いことが問題となっている。著者は、ポリイソブチレン、スチレン・ブタジエンラバー、塩素化ポリエチレン等から成る市販接着剤およびIPPと異性体であるアタクチック・ポリプロピレン等が充分な接着効果を示さないのに反して、結晶性のCl-IPPは極めて良好な接着性を示すことを明らかにしている。被接着

層の間に Cl-IPP の溶液をおき加熱する。加熱温度が 120°C 以上になると接着力は急に増大する。この際興味あることは、Cl-IPP の塩素含有量が少ないほど、すなわち結晶性がよいほど接着性が大きい。また同一塩素含有量においては、粉末塩素化物は最も大きい接着能を示し、TCEN 中塩素化物は最も接着力小さく、TCAN 中塩素化物の接着能はその中間に位する。塩素含有量が35%以上となり Cl-IPP が非晶質になると接着能は急に低下し、アタクチック・ポリプロピレン塩素化物のそれとの差がなくなる。以上すべての点は既に述べてきた Cl-IPP の結晶性と密接な関連があり、Cl-IPP の結晶性が大きいほど接着力が大きいことを物語る。従来結晶性物質は方向性がある上にヤング率が高く、伸度が小さくて脆く、剝離応力の分布範囲が小さくて接着剤として不適切であるとされていた。その点 Cl-IPP の IPP に対する接着剤としての機能は極めて特異である。また IPP を膨潤させる溶剤を用いたときも、膨潤能をもたない溶剤を用いたときも接着性に差がなく、Cl-IPP の組織内への拡散も有効な因子とはならない。またヤング率を低下させるような物質を混合すると Cl-IPP の結晶を害するとともに接着力を減ずる。これらの諸点は、Cl-IPP の分子が接着表面において IPP の結晶格子に対応するような配位を行ない、両分子間に結晶格子内に働くような力が作用することを示唆するものである。この現象は従来エピタキシーあるいは定方位配列として結晶性物質において観察されている。特に Cl-IPP と IPP が混晶をつくることができるのでこの可能性は極めて大きい、著者はこれを証明するため、IPP の延伸フィルム上に Cl-IPP の溶液を粉霧し、溶剤を蒸発させ、加熱して Cl-IPP を溶融し、これを冷却して Cl-IPP を IPP 膜上で結晶させ、その電子線回折像を観察すると、Cl-IPP の c 軸が IPP の c 軸の方向と全く一致する定方位配列をとることが明らかになった。また a および b 軸も同一方向をとっている場合が多い。この際 IPP と Cl-IPP の格子定数が近似するほど定方位配列は顕著になり接着力も大きくなる。塩素量の少ないもののほど接着力が高いこと、粉末塩素化物が溶液塩素化物よりも接着力の大きいのはこのためであると考えられる。Cl-IPP の b 軸の値は IPP のそれよりは一般に大きいと両者の差を接着エネルギー A に対してプロットすると、差が小さいほど A は大きくなる。これらすべての点から Cl-IPP の定方位配列が IPP への接着の主要な因子であることがわかる。

第 6 章においては、接着に対する工業的試験を行なった結果について記している。IPP 織物に Cl-IPP を被覆しゴムと接着してタイヤおよびベルトをつくる研究ならびに、IPP フィルム表面に Cl-IPP を塗布して接着性をもつフィルムを製造する研究を行ない、良好な成績を収めたことを報告している。

論文審査の結果の要旨

この論文は、アイソタクチック・ポリプロピレンの塩素化反応、反応生成物の構造と性質ならびに塩素化アイソタクチック・ポリプロピレンの接着性およびそれを応用した工業的研究を取り扱ったものである。

著者は、アイソタクチック・ポリプロピレンを粉末状、貧溶媒中および良溶媒中で塩素化すると、それぞれ異なった構造と性質をもつ生成物を得ることを明らかにしている。固体状で塩素化する場合には、塩素は主として非晶部に集中するために、ブロック状塩素化物が得られ、同一塩素含有量においては、融点は最も高く、溶解性は最も低い。これに反して良溶媒に溶解して塩素化するときは、塩素は鎖中に平均的

に分布するために生成物の融点は最も低く溶解性は最も大きい。貧溶媒中で塩素化したものの性質は両者の中間に位する。

この差違は塩素化生成物の結晶性の上にもみられ、粉末塩素化物は塩素含有量が50%に達するまで結晶性のX線回折像を示すのに反して、良溶媒であるテトラクロロエチレン中で塩素化したものは塩素含有量が約33%以上になると非晶性の散乱だけを示すようになる。良溶媒中で塩素化した生成物の結晶格子の a および c （分子鎖軸）ならびに β の値はもとの未塩素化物のそれらとほとんど同じであるが、ただ b の値だけが塩素含有量が増すとともに次第に増大し、最後に非晶化する。これは塩素化アイソタクチック・ポリプロピレン分子が塩素化されていないアイソタクチック・ポリプロピレン分子と混晶をつくることを示唆するものである。一方粉末塩素化物では、塩素が主として非晶部に集中するために、 b の値の変化は極めて小さい。またこれに対応して良溶媒中で塩素化したものの結晶化度は、粉末塩素化物のそれよりも低く、貧溶媒であるテトラクロロエタン中で塩素化したものの結晶化度は両者の中間に位する。著者はさらに塩素化物の赤外スペクトルを観察し、結晶化度についてX線回折像から得られた上記の結果と同一の結論を得るとともに、塩素化物に固有のバンドの帰属について考察し、結晶性の塩素化物においては塩素が主として二級および三級炭素に結合していることを推定している。

ついで著者は結晶性をもつ塩素化アイソタクチック・ポリプロピレンが塩素化されていないアイソタクチック・ポリプロピレンに対して大きい接着性をもつことを見出し、これに関して詳細な研究を行なっている。ポリプロピレンに対してはこれまでに提案されている多くの接着剤はいずれも良好な接着能を示さない。従来結晶性物質は方向性があり、ヤング率が高く、伸度が小さくて脆く接着剤としては適しないと考えられているが、結晶性の塩素化アイソタクチック・ポリプロピレンが結晶性ポリプロピレンへの接着に対して異常な機能を有していることは誠に注目に値する。この接着性は一に塩素化アイソタクチック・ポリプロピレンの結晶性と関係が深く、塩素化の程度が少なく結晶化度が大きいほど接着力も大きく、粉末塩素化物は溶液中で塩素化したものより接着力が大きく、また貧溶媒中での塩素化物は良溶媒中での塩素化物に比べて接着力の大きい点など接着力は一に塩素化物の結晶性と関連している。著者は塩素化アイソタクチック・ポリプロピレンの分子が接着表面において被着物であるアイソタクチック・ポリプロピレンの結晶格子に対応する位置に配向し、両分子間に結晶格子内に働くような力が作用するために強い接着がおこると考え、これを実際に証明している。すなわちアイソタクチック・ポリプロピレンの延伸皮膜上に塩素化アイソタクチック・ポリプロピレンの溶液を粉霧し、これを加熱して塩素化物を溶融させたのち再結晶すると、塩素化物の c 軸あるいは多くの場合3軸ともに支台の格子の軸と同方向に配位することを電子線回折によって確認し、エピタキシーあるいは定方位配列が接着の要因であることを明らかにしている。著者は塩素化アイソタクチック・ポリプロピレンの接着性を応用してアイソタクチック・ポリプロピレンの芯をもつタイヤおよびベルトの製造、ならびに加熱接着が可能であるアイソタクチック・ポリプロピレンフィルムの製造の工業的試験に成功している。

これを要するに、この研究は、アイソタクチック・ポリプロピレンの塩素化反応と生成物の構造および性質の研究において未開発の多くの知見を明らかにしたもので、この論文は学術上ならびに工業上貢献するところが少なくなく、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。