

氏 名	三 軒 育 さん げん おさむ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第1139号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 23 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	芳香族ポリエステルをハードセグメントとするポリエーテル・ ポリエステルエラストマーに関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 東 村 敏 延 教 授 小 野 木 重 治 教 授 北 丸 竜 三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、芳香族ポリエステルをハードセグメント、脂肪族ポリエーテルをソフトセグメントとする種々のポリエーテル・ポリエステルブロック共重合体の合成と分解の過程、およびそれらの構造と粘弾性その他の力学的性質を明らかにした結果をまとめたものであって、4篇11章から成っている。

第1編は緒言で、熱可塑性エラストマーについて概説し、本研究の意義を述べている。

第2編は、本研究で新たに合成した種々のブロック共重合体の繊維性能について述べたものである。第1章では、ポリ(エチレンテレフタレート) [T] およびポリ(エチレン-1, 2-ジフェノキシエタン-p, p'-ジカルボキシレート) [B] をハードセグメントとし、ポリ(エチレングリコール) [E] をソフトセグメントとするブロック共重合体(以下 T-E および T-B と略記)を合成し、溶融紡出繊維の諸性質とハード・ソフト両セグメントの量比、鎖長などとの関係を検討した。繊維の弾性的性質(特に初期ヤング率と伸長回復率)の点では、T-E、T-B とともにハード・ソフト重量比が40:60、ソフトセグメントの分子量が1500の場合が最もすぐれていることを明らかにした。

第2章では、ソフトセグメントの性質が繊維性能に与える影響を検討するため、ポリ(ブチレングリコール) [G] をソフトセグメントとする T-G 型共重合体を合成し、T-E 型共重合体と比較した。G型はE型よりも耐水性、耐アルカリ性にすぐれ、繊維強度は大きい、初期ヤング率が大きく、伸長回復性が低いことを見出し、これはEのハードセグメントに対する相溶性がGのそれよりも大きいことに起因すると解釈した。

第3章では、繊維性能に及ぼすブロック鎖長の影響を検討し、ソフトセグメントの鎖長の増大が繊維の強度とヤング率を大きくすることを明らかにした。

第4章では、ハードセグメントとしてエチレンテレフタレートとエチレンイソフタレート共重合体を用い、ハードセグメントの結晶成長速度を抑制し、結晶粒度および結晶による高分子鎖の歪を小さくでき、その結果、繊維の強度の低下を招くことなく、伸長回復性を向上させ初期ヤング率を低下させることを示した。

第5章では、ソフトセグメントとしてEとGとの等量混合ポリエーテルを用いると、ブロック鎖中でのソフトセグメントの結晶化が妨げられ、繊維のヤング率が低下し、伸長回復性が向上することを明らかにした。

第3編では、ブロック共重合体の微細構造、熱的性質などの二、三の物理的性質が検討された。第6章では、ブロック共重合体のハード・ソフト両セグメントの種類、鎖長、量比の異なるブロック共重合体を種々の速度で冷却し、結晶状態の異なる試料の転移温度を測定した。その結果、ソフトセグメントの結晶性とハードセグメントに対する相溶性により転移温度が変化することを明らかにした。

第7章では、力学的性質に及ぼす結晶状態の影響を検討し、紡糸の際に急速に冷却すると粒子径の小さい結晶がソフトマトリックス中に均一に分散し、充填剤補強効果とソフトセグメントの歪の減少により、低ヤング率で高伸長回復性の繊維が得られることを明らかにした。

第8章では、ブロック共重合体の動力学的性質を測定し、動的粘弾性とハードセグメントの種類と量比、ソフトセグメントの種類と鎖長の関係を明らかにした。

第4編では、重縮合によるブロック共重合体の生成と劣化反応とを検討した。第9章では、テレフタル酸ジメチルと $\text{H}-(\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-})_n\text{OH}$ または $\text{HO}-(\text{-CH}_2\text{-})_m\text{OH}$ との酢酸亜鉛存在下でのエステル交換反応を検討し、前者では末端水酸基と分子内エーテル酸素が亜鉛に配位して触媒活性を低下させるため、後者の方が反応性が高いこと、エステル交換はテレフタル酸ジメチルのエステル基とグリコールの水酸基とが亜鉛上に配位して進行することを明らかにした。

第10章では、ポリエーテル・ポリエステルブロック共重合体の急速な劣化現象が、紫外線によるハード・ソフト両ブロック鎖のエステル結合境界部における主鎖の切断によることを明らかにした。

第11章では、ポリエーテル・ポリエステルブロック共重合体の酸素による劣化の過程を検討し、共重合体は酸素を吸収してヒドロペルオキシドが生成し、次いでカルボキシル基の生成に伴ない主鎖が切断すること、抗酸化剤を含浸させることにより劣化が抑制されることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

ポリエーテル・エステルエラストマーは、工業材料としての用途が次第に拡張されている興味あるポリマーである。本論文は、芳香族ポリエステルをハードセグメント、脂肪族ポリエーテルをソフトセグメントとする種々のポリエーテル・ポリエステルブロック共重合体を新たに合成し、それらの構造、粘弾性その他の力学的性質、及びポリマーの分解の過程を明らかにしようとしたものであって、得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1. ポリ（エチレンテレフタレート）またはポリ（エチレン-1, 2-ジフェノキシエタン-p, p'-ジカルボキシレート）をハードセグメント、ポリ（エチレングリコール）をソフトセグメントとするブロック共重合体では、ハード・ソフトの重量比が40:60、ソフトセグメントの分子量が1500の場合に、弾性的性質（特に初期ヤング率と伸長回復率）のすぐれた繊維が得られることを明らかにした。

2. ハードセグメントとの相溶性の小さいソフトセグメントを用いると、繊維の強度は大きくなるが、初期ヤング率が高く、伸長回復性が低下することを示した。また、一定のハード・ソフト重量比では、ソ

フトセグメントの鎖長の増加が繊維の強度、ヤング率を大きくすることを明らかにした。

3. ハードセグメントに共重合体を用いてハードセグメントの結晶粒度と結晶化による高分子鎖の歪を小さくすることにより、また、ソフトセグメントとして2種のポリエーテルの混合物を使用してソフトセグメントの結晶化を妨げることにより、繊維のヤング率を低下し、伸長回復性を向上させることに成功した。

4. ブロック共重合体を急速冷却下で紡糸し、粒子径の小さい結晶をソフトマトリックス中に均一に分散させることにより、ヤング率が低く伸長回復性の大きい高性能の繊維が得られることを明らかにした。

5. テレフタル酸ジメチルと $\text{H}-(\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-})_n\text{OH}$ または $\text{HO}-(\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-})_m\text{OH}$ との酢酸亜鉛存在下でのエステル交換反応を検討し、前者のエステル基とグリコールの水酸基が亜鉛上に配位してエステル交換が進行することを推定し、ポリエーテル・ポリエステルブロック共重合体の合成に有用な知見を与えた。

6. ポリエーテル・ポリエステルブロック共重合体の光および酸素による劣化は、ハード・ソフト両ブロック鎖の結合境界部におけるエステル結合の切断によることを初めて明らかにし、結合境界部へのアジピン酸の導入により共重合体の劣化を抑制できることを示した。

以上要するに本論文は、ポリエーテル・ポリエステルブロック共重合体の構造と諸性質との関係および分解の過程を明らかにしたものであって、エラストマーの研究に必要な多くの知見を与え、学術上はもとより工業上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。