

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名	木村 圭一郎 ¹
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博乙第8号
学位授与年月日	平成12年12月19日
学位授与の要件	学位規程第3条第4項該当
論文題目	¹³ C-NMR および熱分解ガスクロマトグラフィーによる 高分子材料のキャラクタリゼーション
論文審査委員	(主査) 教授 酒井 忠雄 ² 教授 柘植 新 ³ 教授 稲垣 慎二 ² 教授 吉川 俊夫 ⁴

論文内容の要旨

¹³C-NMR および熱分解ガスクロマトグラフィーによる高分子材料のキャラクタリゼーション

本研究は¹³C-NMRおよび熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)の高分子材料の化学構造の解析および高分子量の添加物の同定・定量などへの応用について検討したものである。ここでは両方法の特性を發揮できるいくつかの高分子材料を対象にした。¹³C-NMRにおいては、先ず構造解析の基礎である各シグナルの帰属を明らかにし、それに基づいて構造に関する種々の情報を抽出した。Py-GCにおいては、触媒または反応試薬の添加により熱分解を制御し、熱分解生成物の分布を単純化して定量することにより、他の方法に優る分析法を確立した。

本論文は6章より構成される。第1章では高分子分析における¹³C-NMRおよびPy-GCの優位性について述べ、本研究の目的を明確にした。

第2章では、工業的にも重要な高分子材料であるエチレン-1-オレフィン共重合体(いわゆるLLDPE)のうち、側鎖の比較的長い1-オクテンおよび4-メチル-1-ペンテンとの共重合体の¹³C-NMRスペクトルの全帰属を行い、各シグナル強度からトリアド又はテトラドによる連鎖分布および各1-オレフィンの含有率を算出する式を導いた。これにより、これら2種の1-オレフィン共重合体鎖中で、ベルヌーイ統計(ランダム仮定)

による分布に比べて、より孤立して存在する傾向にあることを明らかにした。

さらに、より汎用的なLLDPEである1-ブテンとの共重合体では、重合方式のちが(管状反応装置による高圧重合とスラリー重合)により、1-ブテン含有率が同一であるにもかかわらず融点に差が生ずることを見出した。組成分別で得られた分別物の¹³C-NMRによる連鎖分布の解析の結果、1-ブテンを含むテトラドの組成比にわずかな差が存在することを明らかになった。その結果、スラリー重合による共重合体のエチレン連鎖がより長くなり、これが結晶化に影響し、融点に差を生ずると結論に達した。

第3章ではO-(2-ヒドロキシプロピル)セルロース(HPC)の¹³C-NMRによる構造解析について検討している。先ずHPCの¹³C-NMRスペクトルのシグナル帰属をモデル化合物およびEu(fod)₃(ランタナイドシフト試薬)を利用し決定した。その帰属に基づき、HPCの構造を規定するDS(Degree of substitution、無水グルコース1個当りのOH基の置換数)が、¹H-NMRにより求めたMS(Molar Substitution、無水グルコース1個当りのプロピレンオキシド基の数)から決定できること、および無水グルコースの3個のOH基の置換の比率も決定できることを示した。この方法が¹H-NMRでは不可能であるDSの低い場合にも適用可能であることも明らかにした。

第4章では硫酸コバルトを添加したホルムアルデヒド(FA)-1,3,6-トリオキソカン(TOC)共重合体(FATOC)の反応Py-GCについて検討した。TOCはポリホルムアルデヒド(ポリアセタール)の熱安定性を改良するため数%程度共重合され、FATOC中のTOCの定量は、共重合体のキャラクタリゼーションには不可欠であるが、精度よく定量できなかった。例えばFATO

1 (株)UBE 科学分析センター(大阪市)
2 愛知工業大学 応用化学科(豊田市)
3 名古屋大学大学院 工学研究科(名古屋市)
4 愛知工業大学 総合技術研究所(豊田市)

Cの直接熱分解ではH₂O、エチレンオキシドおよびCO₂にまで分解されるため、TOCを直接定量することは困難である。本研究では硫酸コバルトの添加量および熱分解温度を最適化させることにより、FATOC中のTOCの98%をTOCそのものとして、残部2%を微量の2-メチル-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキソランおよび1,4-ジオキサンへ誘導することに成功した。この方法によるTOCの含有量測定値は繰返しの相対誤差は約3%程度であり、反応Py-GC法の有用性を実証した。

第5章ではポリプロピレン(PP)中のヒンダードアミン系光安定剤(HALS)、とくに高分子量HALSの代表的な一つであるアデカスタブLA-68LD(LA-68LD)の新しい定量法を検討した。高分子量HALSは基材であるPPからの分離操作が煩雑で、定量が困難である。これらの難点を解決するため、分離操作をせず直接PP試料を定量する方法として反応Py-GCを用いた。LA-68LDの有するエステル結合に着目し、反応試薬として水酸化テトラメチルアンモニウムを添加した。さらにPPの熱分解生成物による妨害を除去する熱分解条件を検討し、効率のよい新しい分析法を確立した。さらにこの方法が、PP中に含まれるHALSの実用的な濃度範囲(1,000~50,000ppm)で相対標準偏差が4.8%と再現性の高い優れた定量法であることを明らかにした。

第6章「まとめ」は以上の結果を総括し、高分子材料のキャラクタリゼーションにおける両方法の特長および今後の展開の可能性を述べた。

審査結果の要旨

この論文は¹³C-NMRおよび熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)の高分子材料の化学構造の解析および高分子量の添加物の同定・定量などへの応用について検討したものである。ここでは両方法の特性が発揮できるいくつかの高分子材料を対象にしている。¹³C-NMRにより、まず構造解析の基礎である各シグナルの帰属を明らかにし、それに基づいて構造に関する種々の情報を抽出している。また、Py-GCの適用に関しては、触媒または反応試薬の添加により熱分解を制御し、熱分解生成物の分布を単純化することで優れた分析法として確立できることを見出している。

本論文は6章より構成されている。第1章では高分子分析における¹³C-NMRおよびPy-GCの有用性について述べ、本研究の目的を明確にしている。

第2章では、工業的にも重要な高分子材料であるエチレン-1-オレフィン共重合体(いわゆるLLDPE)のうち、側鎖の比較的長い1-オクテンおよび4-メチル-1-

ペンテンとの共重合体の¹³C-NMRスペクトルの全帰属を行い、各シグナル強度からトリアド又はテトラドによる連鎖分布および各1-オレフィンの含有率を算出する式を導いている。これにより、これら2種の1-オレフィンは共重合体鎖中で、ベルヌーイ統計(ランダム仮定)による分布に比べて、より孤立して存在する傾向にあることを明らかにしている。

さらに、より汎用的なLLDPEである1-ブテンとの共重合体では、重合方式のちが(管状反応装置による高圧重合とスラリー重合)により、1-ブテン含有率が同一であるにもかかわらず融点に差が生ずることを見出し、組成別で得られた分別物の¹³C-NMRによる連鎖分布の解析の結果、1-ブテンを含むテトラドの組成比にわずかな差が存在することを明らかにしている。その結果、スラリー重合法による共重合体のエチレン連鎖がより長くなり、これが結晶化に影響し、融点に差を生ずるとの結論に達している。

第3章ではO-(2-ヒドロキシプロピル)セルロース(HPC)の¹³C-NMRによる構造解析について検討している。まずHPCの¹³C-NMRスペクトルのシグナル帰属をモデル化合物およびEu(fod)₃(ランタナイドシフト試薬)を用いて決定した。さらに、その帰属に基づき、HPCの構造を規定するDS(Degree of substitution、無水グルコース1個当りのOH基の置換数)が、¹H-NMRにより求めたMS(Molar Substitution、無水グルコース1個当りのプロピレンオキシド基の数)から決定できること、および無水グルコース中の3個のOH基の置換比率も決定できることを示している。この方法は¹H-NMRでは不可能であるDSの低い場合にも適用可能であることも明らかにしている。

第4章では硫酸コバルトを添加したホルムアルデヒド(FA)-1,3,6-トリオキソカン(TOC)共重合体(FATOC)の反応Py-GCについて検討している。TOCはポリホルムアルデヒド(ポリアセタール)の熱安定性を改良するため数%程度共重合され、FATOC中のTOCの定量は、共重合体のキャラクタリゼーションには不可欠である。しかし精度の良い方法が報告されていない。本論文では硫酸コバルトの添加量および熱分解温度を最適化させることにより、FATOC中のTOCの98%をTOCそのものとして、残部2%を微量の2-メチル-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキソランおよび1,4-ジオキサンへ誘導し、これらの生成物から、TOCの定量を可能にしている。この方法によるTOCの含有量測定値の相対誤差は約3%程度であり、反応Py-GC法が有用であることを示している。

第5章ではポリプロピレン(PP)中のヒンダードアミ

ン系光安定剤 (HALS)、とくに高分子量HALSの代表的な一つであるアデカスタブLA-68LD(LA-68LD)の新しい定量法について検討している。高分子量HALSは基材であるPPからの分離操作が煩雑で、定量がかなり困難である。これらの難点を解決するため、分離操作を行わず直接PP試料を定量ために反応Py-GCを適用することの検討を行っている。LA-68LDの有するエステル結合に着目し、反応試薬として水酸化テトラメチルアンモニウムを添加し、揮発性の高い分解生成物を生成させ、さらにPPの熱分解生成物による妨害を除去できる熱分解条件を検討し、効率のよい新しい分析法を確立している。さらにこの方法が、PP中に含まれるHALSの実用的な濃度範囲(1,000~50,000ppm)において相対標準偏差4.8%で定量が可能な優れた方法であることを明らかにしている。

第6章「まとめ」は以上の結果から、高分子材料のキャラクタリゼーションにおける両方法の特長を示すとともにこれらの分析技術の現場分析への有用性ならびにその発展性について述べている。

本学位論文は著者が長年の企業における技術者として、工業的に重要な高分子材料を対象にし、そのキャラクタリゼーションを研究した結果をまとめている。高分子材料のキャラクタリゼーションには、 ^{13}C -NMRおよび反応熱分解ガスクロマトグラフィーが有用であることを示し、その研究結果は質的に優れており、工業的にも有益である。以上本論文を審査した結果、博士論文として適格であると判定した。

(受理 平成12年 9月26日)