



Title	ポリエステルエラストマーの合成とその物性に関する研究
Author(s)	小林, 琢磨
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38589">https://hdl.handle.net/11094/38589</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	小林琢磨
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第10799号
学位授与年月日	平成5年4月8日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	ポリエステルエラストマーの合成とその物性に関する研究
論文審査委員	(主査)教授竹本喜一 教授松田治和 教授園田昇 教授黒沢英夫 教授村井眞二 教授大城芳樹 教授坂田祥光 教授城田靖彦

### 論文内容の要旨

本論文は、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)(PBT)と $\varepsilon$ -カプロラクトン(CL)より合成されるブロックポリマーの合成と、得られたブロックポリマーの物性について、ソフト部分にポリエーテル(PTMG)を用いたブロックポリマーの物性との比較検討を行い、その研究成果をまとめたものである。

緒言では、本研究の背景、目的およびその内容についての概略を述べている。

第1章では、PBTとCLの反応はPBTの末端カルボキシル基を開始剤とし、反応はイオン成長反応速度式を従って進み、平衡モノマー濃度より著しく正反応側へ進むことを述べている。235°Cでの付加反応中に生じるエステル交換反応は、付加反応開始後短時間で低下し、高融点のポリエステル-ポリエステルブロックポリマーが得られるこことを明らかにしている。

第2章では、PBTとCLの反応で得られるブロックポリマーの溶融下でのエステル交換反応について調べ、ブロックポリマーは平衡点までランダム化が進んでいないこと、エステル交換反応の活性化エネルギーが大きいことを見出している。

第3章では、PBTとCLの仕込比率を変えた時のブロック性への影響を調べている。CLの仕込比率を高くする程、ハード部分は短くなり、ソフト部分は長くなること、また、ソフトセグメント含有量を75wt%まで増加させると、結晶化が起こることを見出している。

第4章では、PBTとCLの仕込比率を一定にし、原料PBTの分子量を変えた時のブロック性への影響を調べている。PBTの粘度を高くする程、ハード部分とソフト部分の間で起こるエステル交換反応速度は遅くなり、ハード部分およびソフト部分ともブロック長が大きくなることを見出している。

第5章では、ポリエーテル系とポリエステル系のブロックポリマーの樹脂組成と融点の関係を調べている。マクロ相分離を起こさない組成では、ブロックポリマーの融点は樹脂組成と関係づけ得ることを明らかにしている。

第6章では、ブロックポリマーの構造と物性について調べている。PBTとCLより合成されるブロックポリマーは融点、ガラス転移点が一つでミクロ相分離構造をとっていることを明らかにしている。

第7章では、ブロックポリマーを140°Cで熱処理した時の熱老化性を調べている。強伸度低下の原因はポリエーテル系では熱酸化分解、ポリエステル系ではハード部分の結晶化が主因であることを見出している。  
総括では以上の結果をまとめて述べている。

## 論文審査の結果の要旨

ポリエステルエラストマーはその高融点、耐熱性、耐油性、成型性などの利点を生かして、自動車・家電・工業資材など、多くの分野で実用化されており、その素材としてハードセグメントに結晶性芳香族ポリエステル、ソフトセグメントにポリエーテルを用いたポリエステル-ポリエーテルブロックポリマーが一般に用いられている。しかそのソフトセグメントに使用しているポリエーテルが、熱酸化や紫外線で分解しやすく、耐熱老化性に劣るなどの欠点を有しているため、これらに安定なポリエステルエラストマーの開発が求められている。

本研究は高分子量結晶性ポリエステルを開始剤としてラクトン類を重合する方法が、この目的のために有用であることに着目し、この原理を応用して、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)(PBT)を開始剤とし、 $\epsilon$ -カプロラクトン(CL)の付加重合により得られるポリエステル-ポリエステルブロックポリマーの合成と、得られたブロックポリマーの物性について研究したもので、その主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) PBTとCLとの反応機構を動力学的に詳細に検討し、比較的高温での反応条件下でブロックポリマーが容易に形成され、高融点のポリエステル-ポリエステルブロックポリマーが得られることを示している。
- (2) 得られたブロックポリマーは両末端がPBTでブロックされていないポリラクトンと比べ重量減少率、ゲル生成度などの点で長期熱安定性に優れていることを明らかにしている。
- (3) PBTとCLより合成されるブロックポリマーの性質と組成の関係を求め、このようなポリエステル系のものを、マクロな相分離を起こさない組成範囲では、ブロックポリマーの融点がその組成に大きく依存することを認めている。またポリエーテル系とポリエステル系ブロックポリマーの結晶性の比較を行って、その相違を明らかにしている。
- (4) PBTとCLより合成される新しいポリエステル系ポリマーは、均一なミクロ相分離構造をとっていることを見い出している。
- (5) ポリエステル系ポリマーの耐熱老化性についても検討し、熱劣化性を抑えるための手段とその老化機構を明らかにしている。

以上のように本論文は、ポリエステル系エラストマーの合成と物性に関して、実用上有用な多くの指針を与えたもので、高分子化学ならびに機能材料化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。