

氏 名	チュウ 儲	フエン 鳳
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)	
学 位 記 番 号	博 甲 第 110 号	
学位授与の日付	平成 8 年 3 月 25 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当	
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科機能科学専攻	
学位論文題目	Crystal Transformation and Micropore Formation during Stretching of β-Form Polypropylene (β 晶ポリプロピレンの延伸による相転移と空孔形成)	
審 査 委 員	(主査) 教 授 木村良晴	
	教 授 北尾敏男	教 授 小西 孝

論 文 内 容 の 要 旨

ポリプロピレン (PP) は α 、 β 、 γ の三種の結晶形態を持つが、このうち β 晶 (β -PP) は特殊な条件下でしか生成しない。申請者は、新しい β 核剤を用いて、高い β 含有率を有する PP フィルムを新たに作製し、その一軸延伸及び二軸延伸による構造変化を探索した。この際、結晶化温度 (T_{cr}) や延伸温度 (T_{dr}) の違いにより、延伸に伴う β - α 相転移の機構、空孔の形成過程が大きく変化することを見出した。そして、延伸フィルムの構造並びに特性について詳細に研究するとともに、 β 晶の融解挙動、構造変化などについても検討を行った。本論文は 4 章よりなり、各章の要旨は次の通りである。

第 1 章では種々の T_{cr} で結晶化した β -PP フィルムを種々の条件で延伸した結果について述べている。延伸フィルムの空孔率は T_{cr} の上昇とともに増大し、 T_{dr} の上昇とともに減少することを認めた。 T_{cr} の上昇によって、 β 含有率は変化しないが、結晶サイズが増大して β 晶の安定性が高くなり、高温で結晶化した β 晶ほど相転移を生じにくくなり、フィルム全体の体積収縮も抑制されて空孔がより多く形成されたとした。これらの結果から、延伸フィルムの空孔の形成が T_{cr} と T_{dr} により制御できることを示唆した。

第 2 章では、まず、 20°C と 110°C で結晶化した β -PP フィルムの静的及び動的な力学的特性を調べた。また、水銀圧入法による延伸フィルムの空孔率測定から、同じ延伸条件では、 110°C で結晶化したフィルムの方が 20°C で結晶化したフィルムより大きな空孔体積と平均孔径を持つことを明らかにした。さらに、延伸に伴うフィルムの結晶形態の変化より、空孔の生成と相転移の機構を検討した。 110°C で結晶化した β -PP のラメラの厚さは、 20°C で結晶化したものより大きいこと、延伸後、後者では β 晶のラメラ構造が消失するのに対して、前者ではラメラが残っていることを認めた。この結果より、 β -PP ではラメラ間の相互作用が弱く、延伸初期にその変形が生じて空孔を形成し、それがさらに延伸によって拡大していく機構を提案した。

第 3 章では、 β -PP フィルムの二軸延伸を行い、空孔の形成と結晶の相転移について検討した。そして、延伸初期において平均孔径が $336\text{ \AA}$ になること、延伸倍率の増大とともに平均孔径と空孔率が増大すること、また、延伸倍率が 1.7×1.8 以上になると平均孔径が増大するのに反して空孔率はあまり変化しないことを明らかにした。延伸フィルムの WAXD (edge view) の結果から、 α 晶と β 晶が延伸方向にそれぞれ平行及び垂直に配向していること、また、延伸軸に平行な分子鎖が α 晶へ転移し、延伸軸に垂直な分子鎖は β 晶として残ることを認めた。さらに、二軸延伸フィルムの酸素と二酸化炭素の気体透過係

数は $10^{-5} (\text{cm}^3) (\text{cm}) / (\text{cm}^3) (\text{s}) (\text{cmHg})$ のオーダーとなること、酸素の気体透過係数が二酸化炭素の気体透過係数より高いこと、また、その比が1.17となり、延伸フィルム内部の空孔はキャピラリーモデルで説明されることが明らかとなった。このように二軸延伸フィルムは高い気体透過係数を持つため、気体交換膜として利用できることが期待される。

第4章では安定性の異なる2種の β 晶について検討した。 β -PPはDSCの曲線に二つの吸熱ピークを示すが、低温側に融点(T_m)を示す β 晶を $\beta 1$ 、高温側に T_m を示すものを $\beta 2$ と定義した。そして、 T_{cr} の異なる β -PPフィルムを種々の温度(T_a)で熱処理した結果、 $\beta 1$ は $T_{cr} < 120^\circ\text{C}$ で生成され、 $T_a < T_m(\beta 1)$ で安定化するのに対して、 $\beta 2$ は $T_{cr} > 120^\circ\text{C}$ 或いは $T_a > T_m(\beta 1)$ の場合に形成されることを見出した。 $\beta 1$ と $\beta 2$ のWAXDより、両者の相違がラメラの厚さに関連しているものではなく、分子鎖の配列と関連していることが示唆された。 $\beta 1$ から $\beta 2$ へ転移する際(301)面と(330)面の散乱が強くなる事実から、PP分子鎖のメチル基の配置およびヘリックスの配列が、 $\beta 1$ と $\beta 2$ の構造の違いを生ずると考察した。

以上、本研究では、 β -PPの構造と性質および延伸による空孔形成について詳しく検討し、PPの構造変化に新たな理解を得ただけでなく、PPの新しい応用への展望を開いたものとして評価される。

論文審査の結果の要旨

申請者は、高い β 晶含有率を有するポリプロピレン(PP)フィルムを作製してその一軸延伸及び二軸延伸を検討し、 β 晶が α 晶への相転移を生じて、空孔率の高いフィルムを生成することを見出した。そして、 β -PPフィルムの結晶化温度、延伸温度の違いによる延伸フィルムの構造及び特性変化をX線散乱、電子顕微鏡観察、熱分析などにより詳細に調べ、延伸時の β - α 相転移の機構、空孔の形成過程を明らかにした。また、 β 晶の融解挙動、構造変化などについても検討を行ない、安定性の異なる2種の β 晶、すなわち低温側および高温側に融点を持つ β 晶を見だし、それぞれ $\beta 1$ および $\beta 2$ と定義してそれらの生成条件と構造の違いについて新しい発見を行った。また、延伸フィルムが高い酸素と二酸化炭素に対する気体透過係数を持つことを確認し、この延伸フィルムが気体交換膜として利用できる可能性を示した。このように、申請者の研究は、汎用の高分子素材であるPPに新しい研究側面ならびに応用分野を切り拓いたものと考えられ、高分子科学・工学の分野において高く評価されるものである。

本論文の内容は、申請者を筆頭著者とする論文4報にまとめられており、3報はPolymer誌に掲載されている。もう1報は同誌で審査中である。以上の審査結果より、本論文は博士論文として十分な内容を備えていると判定される。