

氏名	やまぐちまさゆき 山口 政之
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	論工博第 3449 号
学位授与の日付	平成 11 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	ポリプロピレン系ブレンドの構造と力学的性質

論文調査委員 (主査) 教授 升田利史郎 教授 梶 慶輔 教授 鞠谷信三

### 論文内容の要旨

本論文は、メタロセン触媒によって合成が可能となった種々の共重合組成をもつエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とイソタクチックポリプロピレン (以下ポリプロピレン) とのブレンドの相分離構造と力学的性質の関係に関する一連の研究結果をまとめたものであり、8章からなっている。

第1章は序論であり、研究の目的と動機に関連して、この分野の研究の歴史的背景について述べている。

第2章では、 $\alpha$ -オレフィンの種類および共重合量の異なるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とポリプロピレンとのブレンドの相構造について述べている。 $\alpha$ -オレフィンの共重合量が50モル%を越えるエチレン-1-ブテン共重合体やエチレン-1-ヘキセン共重合体の分子鎖はポリプロピレンの非晶領域と相溶し、50モル%未満では相分離構造を形成することを明らかにしている。相分離系においては $\alpha$ -オレフィンの共重合量が増加するに従い分散構造のサイズが減少することを見出し、これを用いて共重合体の一次構造によって相構造の制御が可能であることを示している。

第3章では、ポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体とのブレンドの溶融状態における相構造について述べている。ブレンド試料の動的粘弾性関数は、1-ヘキセンの共重合量50モル%を境に、それ以上では均一系の、以下では不均一系の典型的な挙動を示すことを見いだした。すなわち、溶融状態における相溶性が結晶化後の相構造に保存されることを明らかにしている。

第4章では、ポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体とのブレンドの結晶化挙動について述べている。溶融状態で相溶しているブレンド試料を融点近傍で結晶化するとき、共重合体のブレンド比率の増加と共に結晶化速度が低下する。一方、非相溶系ブレンドの結晶化速度はブレンド比率に依存せず、ポリプロピレンと同じ値を示すことを見出している。

第5章では、ブレンド試料の変形中に光学および音響学的測定を行うことによって構造の変形機構が調べられている。非晶領域で成分高分子鎖の相互溶解が認められた相溶系ブレンドでは、球晶全体が延伸方向へ弾性的に変形しやすく、マイクロボイドなどの微視的な欠陥、さらにはクレイズやキャビテーションなどの巨視的な欠陥が生じにくいことを明らかにしている。一方、相分離構造を形成している非相溶系ブレンドでは、変形初期からマイクロボイドなどの微視的な欠陥が数多く発生し、可視光を散乱するようなボイドが相界面やエチレン-1-ヘキセン共重合体のドメイン内部に生じることを示している。

第6章では、粘弾性体の構成方程式に非調和性と塑性変形とを考慮した非線形構成方程式を提案し、ポリプロピレン系ブレンドの降伏以前の応力-ひずみ曲線を解析している。相溶系ブレンドでは塑性変形が生じ難いのに対して、非相溶系ブレンドでは変形初期において塑性変形が支配的に生じること、および非調和性は相構造に依存せず材料のヤング率によって決定されることを明らかにしている。

第7章では、架橋されたエチレン-プロピレン共重合体がポリプロピレンの連続相中に分散したポリプロピレン系ブレンドの溶融および固体粘弾性を測定した結果について述べている。この材料は流動領域を示さず、ひずみがある値を越えると架橋されたゴム粒子が回転しながら滑ることにより流動するとしている。この流動に必要な剪断応力は剪断速度にほとんど依存しないことも示されている。また、固体状態における変形機構についても調べ、繰り返しひずみを与えることにより、

応力-ひずみ曲線は伸びきったゴム材料の曲線に近づくことを見い出している。ひずみ履歴によりポリプロピレン中に侵入していたゴム分子鎖が引き出されて新たに境界層を形成し、この境界層の分子鎖がゴム弾性論に従って伸長すると考えることにより、実験結果を説明している。

第8章は総括であり、本論文で得られた成果と材料設計に対する応用について総括している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とイソタクチックポリプロピレンとのブレンドの相分離構造と力学的性質の関係に関する研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 1-ブテンや1-ヘキセンなど $\alpha$ -オレフィンの含有量が50モル%以上のエチレン共重合体はポリプロピレンの無定形相と相溶し、50%未満では非相溶であることを見い出した。また、非相溶系の分散相のサイズが $\alpha$ -オレフィン含有量により変化するため、相構造の制御が可能であることを示した。

2. ポリプロピレン相の結晶化後の相構造は、熔融状態における分子鎖の相溶性に大きく影響されること、および熔融状態で相溶しているブレンド系の結晶化速度は混合成分の $\alpha$ -オレフィンの含有量に依存するのに対し、非相溶ブレンドの結晶化速度は変化しないことを見い出した。

3. 非晶領域が相分離した非相溶系ブレンドでは変形初期からマイクロボイドなどの欠陥が生じ易いが、相溶系ブレンドでは球晶が弾性変形するために巨視的な欠陥が生じやすいことを示した。

4. 非調和ポテンシャルと塑性変形を考慮して新しい非線形構成方程式を提案し、ポリプロピレン系ブレンドの固体状態における力学挙動を説明することに成功した。

5. エチレン-プロピレン共重合体ゴムとポリプロピレンのブレンドの粘弾性、流動挙動；固体状態での変形機構などについても新しい知見を得た。

以上要するに本論文は、ポリプロピレン系高分子ブレンドの相分離構造と力学特性の関係を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成11年4月19日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果合格と認めた。