

氏 名	おお ひら やす まさ 大 平 康 正
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1999 号
学位授与の日付	平 成 13 年 1 月 23 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 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Spontaneous Crystallization of the Planar Zigzag Form of Syndiotactic Polypropylene and Its Structural Changes (シンジオタクチックポリプロピレンの平面ジグザグ鎖結晶の自発結晶化及びその構造変化に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 堀 井 文 敬 教 授 尾 崎 邦 宏 教 授 梶 慶 輔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、シンジオタクチックポリプロピレン (sPP) の 0°C 付近における平面ジグザグ鎖結晶 (form III) の自発結晶化およびその昇温過程における構造変化を、固体 ^{13}C NMR, 広角 X 線回折, FT-IR 法などにより研究した成果をまとめたものであり、6 章と総括からなっている。

第 1 章は序論であり、ポリプロピレンのこれまでの固体構造の研究結果をまとめて述べるとともに、form III の自発結晶化過程およびその結晶化機構を明らかにすることの重要性を述べ、本論文の構成を示している。

第 2 章では、sPP をメルトから 0°C に急冷し、保持した場合の構造変化を広角 X 線回折法および固体高分解能 ^{13}C NMR 法により研究した結果を述べている。この場合、0°C での保持時間の経過とともにブロードではあるが、form III の回折ピークが現れることから、form III が自発結晶化すること、結晶化度は約 5 時間で 10% 程度に到達するが、その後はほとんど増大しないことを明らかにしている。また、0°C に急冷直後の非晶鎖のトランス分率は 0.8 と極めて高く、このことが form III の自発結晶化の主要因であると推定している。

第 3 章では、0°C 付近の種々の温度で form III の自発結晶化および最安定形である form III の結晶化について、時間分割 FT-IR 法により研究した結果を述べている。form III は、-5°C から 15°C の温度領域で結晶化し、最大の結晶化度は 0°C で得られること、一方、form I は 5°C 以上で結晶化し、温度の上昇とともに急激に結晶化度が増大することを明らかにしている。また、これらの結晶化の違いについて考察している。

第 4 章では、0°C で結晶化させた form III 試料の昇温過程で起こる結晶転移挙動および構造変化について検討した結果を述べている。form III の DSC 曲線には、融解に先立ち約 40°C にブロードな吸熱ピーク、約 100°C に発熱ピークが現れることを見出し、広角 X 線回折および固体 ^{13}C NMR 測定の結果から、前者は form III から form II への結晶転移、後者は form I の結晶化に帰属できることを明らかにしている。また、form III の約 20% が form II に転移し、残りの form III は昇温に伴って融解すること、その結果非晶鎖の拘束が消失し、80°C 以上で form I の結晶化が急激に起こることを明らかにしている。

第 5 章では、種々の温度における非晶鎖のコンホメーションを固体 ^{13}C NMR 法により解析し、form III および form I の結晶化との相関について検討した結果を述べている。メルトから 100°C で等温結晶化させた form I 試料の非晶鎖のトランス分率は、60°C 以上ではメルトでの値と一致するが、温度の低下とともに急激に増大し、約 15°C 以下では 0.73 と高いこと、form III 試料でも同様な結果は得られるが、高温でも非晶鎖の拘束に基づいてトランス分率はメルト状態より高いことを明らかにしている。これらの結果とトランス-ゴーシュ遷移の速度は 15°C 付近で約 100 Hz という結果に基づき、トランスリッチな非晶鎖のトランス-ゴーシュ遷移が約 100 Hz 以下のときは form III, 100 Hz 以上のときは form I が優先的に結晶化すると推定している。

第 6 章では、sPP/o-ジクロロベンゼンゲルについて前章と同様の固体 ^{13}C NMR 解析を行い、form III の自発結晶化に及

ばす溶媒の影響について検討した結果を述べている。種々の濃度で作製したゲルの非晶鎖のトランス分率は、溶質濃度が70wt%以上になると濃度の増大とともに急激に増加すること、NMR 緩和時間の測定により70wt%を超えると濃度の増加とともに非晶鎖の分子運動性が著しく低下することを明らかにしている。したがって、form III の生成がトランスリッチな非晶鎖の存在と低い分子運動性に大きく影響されることをゲルの構造解析からも明らかにしている。

最後に総括として、本論文で得られた研究成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、シンジオタクチックポリプロピレンをメルトから0°Cに急冷した場合平面ジグザグ鎖結晶(form III)が自発結晶化することを見出し、その結晶化過程および構造変化を固体¹³C NMR, 広角X線回折, FT-IR法などにより研究した成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)メルトから0°Cに急冷した試料について上記各方法による実時間測定を行い、form IIIが0°Cにおいて自発結晶化すること、大半の結晶化は数時間以内に起こるが、その結晶化度は低く、10数%程度であり、結晶サイズもかなり小さいことを明らかにした。また、結晶化前の非晶鎖のトランス分率は0.80と極めて高いことを明らかにし、このことがform IIIの結晶化の主要因であることを指摘した。

(2)form IIIの結晶化はガラス転移温度直上の-5°Cから15°Cの温度領域で起こり、最大の結晶化度は0°Cで得られること、また、5°C以上ではttgg連鎖からなる最安定形のform Iも結晶化し、温度の上昇とともにその結晶化度が急激に増大することを明らかにした。

(3)0°Cで長時間結晶化し、室温で徐冷して得た試料中のform III微結晶の約20%は、40°Cにおいて、form Iと同一の分子鎖コンホメーションをもつが、らせんセンスが異なる状態で分子鎖が充填されているform IIに結晶転移すること、残りのform III微結晶は昇温に伴って融解するが、その結果非晶鎖の拘束が消失し、form Iの結晶化が急激に起こることを明らかにした。

(4)十分に結晶化させて得た試料の非晶成分をモデル系として、非晶鎖のトランス分率の温度変化を調べた結果、その分率は60°C以上ではメルトと同一であるが、温度の低下とともに急激に増大し、約15°C以下では0.7—0.8に達することを明らかにした。この結果および分子運動の解析結果に基づいて、0°C付近におけるform III及びIの結晶化機構を考察した。

以上本論文は、シンジオタクチックポリプロピレンの平面ジグザグ鎖結晶の自発結晶化とその原因となる特異な非晶鎖のコンホメーション並びに昇温過程における構造変化を明らかにしたもので、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のあるものと認める。また、平成12年11月29日、論文内容とそれに関する試問を行った結果、合格と認めた。