

氏 名	エリノール エル ベディア Elinor L. Bedia
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3667 号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 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	Structural Development and Properties of Polymer Blend Materials (高分子ブレンド材料の構造形成と性質)

論文調査委員	(主 査) 教 授 糴 谷 信 三	教 授 西 本 清 一	教 授 福 田 猛
--------	----------------------	-------------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリプロピレン (i-PP), ポリエチレンテレフタレート (PET), ナイロン (N6, N66) 等の汎用高分子材料に他の高分子をブレンドすることにより得られた材料における構造形成と物性の相関をまとめたものである, 特にこれらの材料を熔融成形によってフィルムや繊維に加工する場合, 延伸は最もよく用いられるプロセスであり, 延伸による結晶化過程を構造的な観点から研究する意義は大きい。主な内容は以下のとおりである。

第1章では, 本研究の高分子のブレンドとコンポジットについての科学的および技術的背景と, 目的および工業への応用について簡単に述べている。

第2章では, i-PP とエチレン-プロピレンコポリマー (EPM) のブレンドを取り扱っている。広角 X 線解析から EPM は i-PP の結晶構造には影響をおよぼしていないが, 引張り応力と弾性率は EPM の増加で減少し, インパクト強度は増加することを示した。

第3章では, i-PP とエチレン含有量が2.2, 3.6, 5.4%のランダムコポリマーとのブレンドの一軸延伸中での構造形成と力学的性質について述べている。i-PP の延伸では急激な降伏点降下が起こり, この時高分子鎖が延伸方向に配向する。エチレン含有量の増加によって降伏点応力は小さくなり, 分子鎖の配向および結晶性が低下して耐衝撃性は向上していることを示した。

第4章では, i-PP とエチレン-1-ヘキセン (EH) のコポリマーとのブレンドの物性を調べると同時にブレンドの効果を明らかにした。すなわち, ヘキセンの量がエチレンに対して50%以上では i-PP と相溶し, i-PP のラメラ間およびフィブリル間に非晶性の EH が入り高倍率まで延伸が可能である。また, 動的 X 線回折法で徐々に配向することを示して, 物性と構造の相関を明らかにした。

第5章では, 汎用高分子材料である PET と高性能高分子材料として注目されているポリエチレンナフタレート (PEN) のブレンドフィルムを高温で一軸延伸し, 構造形成過程を動的広角 X 線解析法で追跡して, ブレンド比による構造制御法を確立した。すなわち, PEN はガラス転移温度 (T_g) 以上でも延伸によってネッキングが生じ, それによって急激に結晶化が起こる。一方, PET では T_g 以上でも均一な延伸であり, 結晶化は徐々に起こり結晶化度も低い。PEN/PET ブレンドでは PET の低い T_g から PEN の高い T_g までブレンド比によって直線的に変化することを示した。また, PEN/PET ブレンドでは徐々に結晶化し, ブレンド比により構造および物性を制御できることを示した。

第6章では, ナイロン-6 (N6), ナイロン-6,6 (N66) とそれらのブレンド (N67/N66) の薄いキャストフィルムを作製して, 透過型電子顕微鏡観察および制限視野電子線回折測定を行った。280°C で熔融させて 200°C の等温結晶化した試料は, いずれもフィブリルからなる球晶あるいはシーフライク構造を形成していた。N6/N66 ブレンドの結晶化では, 最初に N66 が結晶し, 次に N6 が結晶することを示した。

第7章では, 制限視野回折測定から N6 は γ 型結晶であり, N66 は α 型結晶を示すが, そのブレンドは N6 の γ 型結晶は現れないで α 型が現れた。N66 は N6 の γ 型結晶形成の抑制効果 (depression effect) を持つことを示した。

第8章では、i-PPの15ヶ月間に及ぶ熱帯地方（フィリピン）での屋外暴露による自然劣化を調べた。まず表面層が酸化され、非晶部分が洗われて窪みができて、この部分から内部へ亀裂が発生して劣化が促進されるという機構を、構造的な観察から明らかにした。

第9章では、i-PPとPPランダムコポリマー（エチレン含有量2.2%と5.4%）のブレンドの6ヶ月間にわたるフィリピンでの屋外暴露による自然劣化を調べた。エチレン含有量の増加で引張り強度は減少するものの耐衝撃強度（Izod impact strength）は増加した。このランダムコポリマーは1ヶ月および2ヶ月の経過では、耐衝撃強度は依然として高かった。しかし、3ヶ月以降はi-PPとほとんど差が見られず、平均分子量も減少して耐衝撃強度が失われることを示した。

論文審査の結果の要旨

本論文はポリプロピレン（i-PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ナイロン（N6、N66）等の汎用高分子材料に他の高分子をブレンドすることにより得られた材料における構造形成と物性の相関をまとめたものである。特にこれらの材料を溶融成形によってフィルムや繊維に加工する場合、延伸は最もよく用いられるプロセスであり、延伸による結晶化過程を構造的な観点から研究する意義は大きい。得られた主な成果は以下のとおりである。

1. i-PPとPPランダムコポリマーおよびエチレン-1-ヘキセンコポリマー（EH）とのブレンドの効果を明らかにした。すなわち、i-PPのラメラ間およびフィブリル間に非晶性のPPランダムコポリマーやEHが入り込むことを、延伸下でi-PPの配向の良い結晶相と配向の良くない結晶相および非晶相を動的広角X線回折法で観察して明らかにし、力学物性との相関を示した。
2. PETと高性能高分子材料として注目されているポリエチレンナフタレート（PEN）のブレンドフィルムを高温で一軸延伸し、構造形成過程を動的広角X線回折法で追跡して、ブレンド比に応じた構造制御法を確立した。
3. N6/N66ブレンドフィルムの構造をTEMおよび制限視野電子線回折から検討した。N6は γ 型結晶であり、N66は α 型結晶を示すが、ブレンドではN6の γ 型結晶は認められず、N66の共存がN6の γ 型結晶生成を阻害することが明らかになった。
4. i-PPとランダムコポリマーのブレンド試料の熱帯地方における屋外暴露による自然劣化を調べてブレンドの効果を示すと同時に、構造変化から劣化機構を解明している。

以上のように、本論文はポリマーブレンドの構造形成を動的広角X線測定および電子顕微鏡観察により構造的観点から研究し、高分子ブレンド材料設計の基礎的知見を与えたものであり、学術上、実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14年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。