

氏 名	高 原 弘 和
	たか はら ひろ かず
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 183 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	工 学 研 究 科 繊 維 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	ポリプロピレンの延伸配向機構に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 河合弘迪 教授 西島安則 教授 小野木重治

論 文 内 容 の 要 旨

1954年 Natta 教授が遷移金属化合物のコンプレックス触媒によるアイソタクチックポリプロピレンの合成に成功して以来、ポリプロピレン樹脂の生産は石油化学工業の発展と相俟ち莫大な量に達している。本論文はポリプロピレン樹脂をさらに繊維あるいは皮膜状の成形品に加工する際、基本的に重要な冷延伸過程と分子配向性ならびに主として結晶高次組織の変形機構との関係を取り扱ったもので、全編七章より成っている。

第一章は分子配向の定量的表現およびその実験的評価法を記述したものである。すなわち結晶性高分子が結晶および非晶相の二成分より成ると仮定し、ポリプロピレン微結晶および非晶鎖セグメントの三次元空間における配向分布をオイラ角に関するそれぞれ三および二変数の球面調和関数に展開し、展開各項の係数、いわゆる配向係数の特に第二次項の係数によって平均的に表現しうる数学的根拠を詳述している。さらに微結晶および非晶鎖セグメントの上記二次配向係数をX線回折、赤外二色比および複屈折の測定結果より決定する具体的方法を述べている。特に、急冷ポリプロピレンの単斜晶系結晶および急冷（擬六向晶系）結晶混在系におけるX線回折強度分布より各結晶系の分率およびそれら微結晶の配向分布の分離決定に関する実験的手法の確立、赤外赤吸収スペクトルにおける 840 cm^{-1} および $11,55\text{ cm}^{-1}$ バンドが結晶および非晶平行バンドであり、それらの二色比から結晶c軸（分子鎖軸）および非晶鎖セグメントの二次配向係数を決定しうることの確認、さらに複屈折より微結晶および非晶鎖セグメントの配向を評価する場合最も基本的なこれら構造要素の固有複屈折値の実験的決定等を行なっている。

第二章は本研究に用いられた試料ポリマーの特性化について述べたものである。すなわちアタクチックポリプロピレン重合塊の粉末およびアイソタクチックポリプロピレン重合原粉を溶媒による逐次抽出法により分別し、各区分の特性化をデカリン溶液における固有粘度、融点、固体密度、X線解折像および赤外線吸収スペクトル等の測定より行ない、分別が主として立体規則性の順に行なわれ分子量の影響の比較的小ないこと、および抽出区分はアイソタクチック部分とアタクチック部分のブロック共重合体に近いこと

等を結論している。これら抽出区分およびアイソタクチック原粉を含め赤外線吸収スペクトルにおける 995 cm^{-1} バンドと 974 cm^{-1} バンドとの吸光度比から Luongo により定義された立体規則度 $0.57\sim 0.97$, 融点 $119\sim 176^{\circ}\text{C}$ にわたる六種のポリプロピレンを試料ポリマーに選定している。

第三章は皮膜の一軸延伸にともなう結晶高次組織（球晶組織）の変形と微結晶および非晶鎖セグメントの配向挙動を上述各種ポリプロピレン資料について比較的広範囲の延伸条件下に詳細に観測した結果を述べたものである。

単斜晶系結晶については延伸条件のいかにかわらず低延伸領域において結晶 a' 軸および b 軸は選択的な負配向性, すなわち a' 軸より常におくれた負配向性を示すが, 高延伸領域ではこの選択性は消失し, a' および b 軸が c 軸のまわりにランダム配向した c 軸の優先正配向性に転ずることを示している。低延伸領域における a' および c 軸の配向挙動は古典的な総状ミセル構造模型に対する微結晶分子鎖軸 (c 軸) の優先配向のみを考慮した Kratky の配向模型では説明できず, 微結晶間の相互作用性の強い高次組織の形成およびその変形機構を通じ説明すべきことを, 偏光入射による光散乱像の変化とあわせ論じている。さらにこの a' , b および c 軸の配向挙動は生成球晶の半径方向 a' 軸であることを考慮すれば球晶変形によって定性的に説明しうることを, また生成球晶の構造がポリプロピレンの立体規則性により影響され, 結果として微結晶の配向挙動に影響を与えること等を系統的に示している。また工業的な加工条件に近い延伸条件にみられる単斜晶系結晶, 急冷結晶および非晶相の三相混在系における延伸にともなう各相間の転換についても詳細な観測を行なっている。

第四章においては皮膜の直交二軸延伸にともなう結晶および非晶相の分子鎖の配向挙動について検討を加えており, 微結晶の多重配向性を指摘し, これらに三種の配向型 (α , β , γ 型) が存在すること, さらにその生成機構を詳細に論じている。

一般に直交二軸延伸により単斜晶系結晶 b 軸は膜皮に垂直, また a' および c 軸は皮膜面に平行になるように配向する (α 型配向)。この配向は主として球晶内ラメラ間の連結鎖の緊張およびその皮膜面への平行配向化にともなうラメラの (010) 面での [001] 方向への塑性すべりをともなう a' 軸まわりの回転, さらに回転ラメラ a' 軸方向への分子鎖の解きはぐれををともなう分子鎖折りたたみ結晶から繊維状結晶への転換によるものと説明している。延伸率が高くなると結晶 b 軸が皮膜面に垂直に配向した結晶は (110) 面を双晶面とする変形双晶を形成する (β 型配向)。(010) および (110) 面は皮膜面法線とそれぞれ等しい角すなわち約 54° をなして配向し, 延伸後張力を除くゴム状弾性を有する非晶領域はもとに復元しようとするため結晶は延伸張力とは逆方向の圧縮力を受け β 型配向結晶はさらに (110) 面を双晶面とする変形双晶を形成し, (110) 面が皮膜面に平行に配向した配向様式 (γ 型配向) をとるとしている。 β および γ 型配向の生成は当然二軸延伸時の張力除去および冷却等の熱的条件に左右され, 工業的な延伸条件と密接に関連することを合わせ指摘している。

第五章においてはアイソタクチックポリプロピレン皮膜の一軸延伸および延伸物の自由状態下での熱収縮にともなう結晶配向挙動を Sasaguri-Yamada-Stein の球晶変形モデルを修正したモデルによって説明し, この修正モデルの変形機構に関するパラメータを通じ定量的検討を加えている。さらにポリマーの立体規則性, 分子量および試料皮膜の熱処理条件の差による結晶配向挙動の相違をモデルのパラメータの相

違として巧みに説明している。

第六章はさらにアイソタクチックポリプロピレンの直交二軸延伸時の結晶配向挙動を説明するため、上述した球晶の一軸変形に関する修正モデルをさらに二軸変形に対し修正拡張したモデルを提出し、このモデルの変形機構に関するパラメータを通じ定量的検討を加えている。さらにこのモデルによって球晶の一軸変形挙動をもその特殊な場合として解析し、前章の結果と合わせ延伸様式と球晶変形との関係についても考察している。

同時二軸延伸では直交二方向への積極的伸長のため延伸中に微結晶の有する配向回転の自由度は非常に少なく、微結晶はほとんど束縛された状態にあるのに対し、幅一定一軸延伸では延伸による幅の収縮をとめているのみで幅方向に積極的伸長はなく、さらに単純一軸延伸では幅方向の収縮が自由であるため直交二軸延伸に比較して微結晶の配合回転の束縛性はかなり低いと考えられる。この束縛性の低下が球晶を構成するラメラの配向にともなうラメラのラメラ軸まわりの回転、ラメラ中の折りたたみ結晶の繊維状結晶への転換、転換に際する結晶b軸の優先的配向の保持性、および球晶構造そのものの崩壊性に影響していることを、偏光光散乱像の変化を参照して推定している。

第七章では一軸および直交二軸延伸アイソタクチックポリプロピレン皮膜について、結晶および非晶相の二相モデルに基づき、これらの両相の構造単位の一軸および二軸配向に関する二次および四次配向係数と構造単位の弾性率異方性より計算される皮膜の巨視的弾性率の異方性と実測値との比較検討を行なっている。

全延伸領域にわたって機械方向および横方向の弾性率はいわゆる均等応力仮説 (homogeneous Stress hypothesis) に基づき計算結果が均等ひずみ仮説 (homogeneous Strain hypothesis) に基づく計算結果より実測値に近く、良好な一致を与えることを述べている。また横方向の弾性率については延伸率が高くほぼ完全な繊維構造をとっている試料では均等ひずみ仮説による計算結果も実測と良好な一致を与え、二つの作業仮設の妥当性は内部組織との関連において今後なお検討さるべき問題であることを指摘している。

論文審査の結果の要旨

本論文はポリプロピレン樹脂を繊維あるいは皮膜状成形物に加工する際、基本的に重要な冷延伸過程と分子配向性ならびに主として結晶高次組織の変形機構との関係を取り扱ったもので、全編七章より成っている。

本研究によって得られた成果の内、比較的重要な事項は次の四項目と考えられる。

1) 単斜晶系結晶、急冷(擬六方晶系)結晶および非晶鎖の三相混在系におけるX線回折強度分布への各相寄与の実験的分離手法の確立。ポリプロピレンの単斜晶系結晶および非晶鎖より成る二成分系については、そのX線回折強度分布より非晶相の寄与の分離手法はHermansその他の研究者によって報告されている。しかしながら工業的に重要な急冷皮膜等に見られる急冷結晶および非晶鎖より成る二成分系あるいはさらに単斜晶系結晶を含む三成分系については、各相の寄与の分離手法はほとんど確立されていない。

著者はまず急冷結晶の結晶学的解析を行ない、その結晶系および格子常数の決定、さらに単斜晶系結晶

を含む三成分系のX線回折強度分布曲線より各相寄与の分離手法を、特性的なブランク皮膜の積み重ね試料を用い実験的に詳細に検討している。

その結果この手法をさらに一軸および直交二軸延伸皮膜に適用し、各相の分率のみならずそれらの配向程度を一軸あるいは二軸配向の二次あるいは四次の配向係数として表現する解析法を提出している。

2) ポリプロピレン構造単位の光学定数の実験的決定。高分子皮膜の光学異方性はその構造単位の光学異方性およびその配向分布に原因する。著者は皮膜の複屈折および赤外二色比より構造単位の配向分布の二次モーメントを決定する各種実験的手法を検討しているが、その際重要な問題はこれら構造単位（微結晶および非晶鎖セグメント）の光学定数それ自身である。

皮膜の光学異方性が結晶および非晶両相の光学異方性の体積分率による加成性によって記述されるという立場に立って、各種ポリプロピレンの延伸皮膜についてX線回折、複屈折および赤外吸収スペクトルの特定バンドの二色比を詳細に検討し、従来の構造単位の光学定数に関する理論的および実験的既報値を参照の上、次の値が最も妥当であることを示している。すなわち、単斜晶系結晶の三主屈折率として $n_{a'} = 1.5067$, $n_b = 1.5070$, $n_c = 1.5419$, 急冷結晶および非晶鎖セグメントの固有複屈折値として 32.2×10^{-3} および 46.8×10^{-3} を与えている。さらに赤外線吸収スペクトルにおける 840 cm^{-1} および 1155 cm^{-1} バンドはいずれも平行バンドであり、それらの二色比を用いて前者は結晶c軸の、後者は非晶鎖セグメントの二次配向係数の決定に利用しうること、また後者の遷移モーメントは分子鎖軸に対し 42.8° の傾角を有すること等を導いている。

3) ポリプロピレンの直交二軸延伸にともなう微結晶の多重配向性。直交二軸延伸にともなう結晶および非晶相の分子鎖の配向挙動を詳細に検討し、微結晶の配向性に三種の多重配向 (α , β , γ 型) の存在すること、およびそれらの生成機構について論じている。すなわち一般に直交二軸延伸により単斜晶系結晶のb軸は皮膜面に垂直に、また a' およびc軸は平行に配向 (α 型) し、この配向機構を球晶の変形機構とともに論じている。高延伸領域において α 型配向結晶の一部は (110) 面を双晶面とする変形双晶を形成して変形し、その (010) および (110) 面は皮膜面法線に対してそれぞれ約 54° 傾斜して配向する (β 型)。さらに延伸張力を除去すると、主として非晶領域に生じる復元力ため β 型配向結晶は延伸張力とは逆方向の圧縮力を受けその (110) 面を双晶面とする変形双晶を形成し (110) 面が皮膜面に平行に配向した配向様式 (γ 型) をとるとしている。これら β および γ 型配向の生成は当然二軸延伸時の張力除去および冷却等の熱的条件に左右され、工業的な延伸条件とも関連して延伸皮膜の力学的性質に影響を与える重要な問題である。

4) アイソタクチックポリプロピレン微結晶の配向挙動の球晶変形モデル解析。アイソタクチックポリプロピレン皮膜の一軸および二軸延伸にともなう単斜晶系結晶の配向挙動を、Sasaguri-Yamada-Steinの球晶の一軸変形モデルを修正した球晶の一軸および直交二軸変形モデルを提出し、モデルの変形機構に関するパラメータを通じ定量的検討を加えている。同時二軸延伸では直交二方向への積極的伸長のため延伸中に微結晶の有する配向回転の自由度は少なく、微結晶はほとんど束縛された状態にあるのに対し、幅一定一軸延伸、さらに単純一軸延伸となるに従い微結晶の束縛性は低下すると考え、この束縛性の低下が球晶を構成する結晶ラメラの配向にともなうラメラ軸まわりの回転、ラメラ中の分子鎖折りたたみ結晶か

ら繊維結晶への結晶転換，転換に際する結晶のb軸の優先的配向の保持性，さらに球晶構造の崩壊性に影響するものとし，これらをモデルのパラメータを通じ巧みに説明すると同時に偏光光散乱像の変化と合わせ論じている。

以上を要するに本論文にポリプロピレン皮膜の冷延伸過程と分子配向性ならびに主として結晶高次組織の変形機構を論じたもので，学術的ならびに技術的に寄与する点が少なくない。

よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。