

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高立体規則性および低立体規則性アイソタクチックポリプロピレンブレンド繊維の結晶化・融解挙動
Title(English)	Crystallization and Melting Behavior of Blend Fibers of High and Low Stereo-regularity Isotactic Polypropylenes
著者(和文)	川合康矢
Author(English)	Kouya Kawai
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10768号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鞠谷 雄士,扇澤 敏明,森川 淳子,塩谷 正俊,浅井 茂雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10768号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 有機・高分子物質 専攻
Department of
学生氏名： 川合 康矢
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 鞠谷 雄士
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨(和文 2000 字程度)
Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「高立体規則性および低立体規則性アイソタクチックポリプロピレンブレンド繊維の結晶化・融解挙動」と題し、5章で構成されている。

第1章「緒論」では、ポリプロピレン(PP)の歴史について概説し、汎用樹脂として広く用いられる高立体規則性アイソタクチックPP(HPP)と近年開発された低立体規則性アイソタクチックPP(LPP)のブレンド系の結晶化・融解挙動、および高次構造・物性に関するこれまでの報告例を紹介するとともに、HPP/LPPブレンドの構造形成機構および形成される構造に与える各成分の働きにつき、特に結晶化・融解挙動に及ぼす両成分の相互作用に注目して明らかにしようとする本研究の目的と意義について述べた。

第2章「高立体規則性および低立体規則性アイソタクチックポリプロピレンブレンドの静置条件下での結晶化挙動」では、HPP/LPPブレンドの静置条件下での結晶化挙動に対するブレンド比の影響につき、超高速示差走査熱量測定(超高速DSC)を用いて検討を行った。また、HPPとポリスチレンのブレンド(PPPS)、海成分あるいは鞘成分にHPP、島成分あるいは芯成分にLPPを用いた海島繊維(SI)および芯鞘繊維(SC)についても結晶化挙動を比較検討した。その結果、HPPの等温結晶化では結晶化温度の違いにより55℃付近を境に高温側では α 晶、低温側ではmeso相が形成されるのに対し、HPP/LPPブレンドでは、LPP分率の増加に伴いその境界温度が低下することを見出した。また、LPP単成分ではmeso相が形成されず α 晶のみが形成されることを確認した。一方、偏光顕微鏡下の球晶観察を通じ、LPP分率の増加に伴い球晶成長速度(G)が低下すること、Gの低下が要因となり全結晶化速度が桁違いに低下することなどを明らかにした。さらに、2成分が分離して存在するSC、PPPSではHPP成分の結晶化挙動に他成分は影響を及ぼさないが、同様に分離した構造を有するSIでは結晶化速度の低下が観測され、これは2成分界面での相互拡散によって結晶化速度が低下するためと考察した。

第3章「高立体規則性および低立体規則性アイソタクチックポリプロピレンブレンドの熔融紡糸過程における結晶化挙動と繊維構造」では、HPP/LPPブレンドの熔融紡糸を行い、繊維の構造形成挙動および繊維構造に対するブレンド比の影響につき、特に結晶化挙動に注目して検討を行った。HPPにLPPを加える場合、及びLPPにHPPを加える場合のいずれにおいても可紡性が向上しHPP/LPP組成60/40で最高巻取速度は10 km/minに達した。また、紡

糸線の細化挙動解析により、巻取速度だけでなく HPP/LPP 組成に依存して紡糸線の結晶化による固化挙動が著しく変化することを明らかにした。これらの結果に基づき、HPP を主成分とする繊維の LPP 添加による可紡性向上は紡糸過程での結晶化抑制に起因し、LPP への HPP 添加による可紡性向上は結晶性向上に起因すると考察した。得られた繊維には巻取速度、組成に依らず α 晶が形成され、meso 相の形成は確認されなかった。一方、ブレンド繊維の結晶化度は HPP、LPP 単成分繊維の結晶化度の加算性から予測される値に比べ低い値を示し、低速で紡糸した繊維の方が結晶化度の低下が著しいことから、LPP が HPP の結晶化を抑制していると考察した。さらに HPP/LPP ブレンド繊維の融解熱量の温度依存性の解析から、HPP と LPP は独立して結晶化することを基本とするが、部分的には他成分を取り込んだ共結晶が形成されることを示唆する結果を得た。

第 4 章「高立体規則性および低立体規則性アイソタクチックポリプロピレンブレンド繊維の融解挙動」では、温度変調示差走査熱量測定 (M-DSC)、昇温過程の広角 X 線回折 (WAXD) 測定により、HPP/LPP ブレンド繊維の融解挙動について詳細に解析を行った。M-DSC で得た結晶化などの比較的遅い現象が観測される非可逆性熱流 (NRHF) には、LPP 単成分繊維では吸熱のみが見られるのに対し、HPP 単成分および HPP/LPP ブレンド繊維では LPP 融解直後の 60 °C 付近から 170 °C 付近の広範にわたり発熱が観測されることを見出した。NRHF で観測される発熱量を HPP 重量で規格化した値は LPP 分率の増大に伴い増加することから、非晶状態の HPP の結晶化や結晶化した HPP 成分の融解・再結晶化による構造再編成が起こることが示唆された。また、昇温速度の増大に伴い、LPP を主成分とする低融点結晶の融点は過加熱による高温シフトを示すのに対し、HPP を主成分とする高融点結晶の融点は低温シフトが見られたことから、低速昇温過程では構造再編成により安定性の高い結晶が形成され見かけの融点が高くなると考察した。さらに、昇温過程における WAXD 測定により、低巻取速度のブレンド繊維では構造再編成により結晶構造が大きく変化することを明らかにした。これらの結果は、HPP/LPP ブレンド繊維では巻取速度が低く LPP 分率が高いほど安定性の低い結晶が形成されることを示唆しており、HPP/LPP の共結晶の形成を支持する結果であると考えられることができる。

第 5 章「総括」では本研究で得られた結果を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 有機・高分子物質 専攻
Department of
学生氏名： 川合 康矢
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 鞠谷 雄士
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨(英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

Crystallization and melting behavior of blend fibers consisting of two types of isotactic polypropylene (iPP), i.e. high stereo-regularity iPP (HPP) and extremely low stereo-regularity iPP (LPP), with various HPP/LPP compositions was investigated. Firstly, isothermal crystallization behavior of the HPP/LPP blend was investigated under the quiescent condition. Spherulite growth rate decreased, and accordingly overall crystallization rate decreased notably with the increase of LPP composition. Through the comparison with the samples from HPP/polystyrene blend fibers, and sheath-core and sea-islands bicomponent fibers of HPP/LPP, it was concluded that the crystallization rate of HPP was suppressed by the molecular level mixing of HPP and LPP in the molten state. Through the high-speed melt spinning of HPP/LPP blends, improvement of spinnability not only by blending HPP into LPP but also by blending LPP into HPP was confirmed, and the maximum take-up velocity of 10 km/min could be attained when the HPP/LPP composition was 60/40. The origins for the improvement of spinnability for the LPP-rich and HPP-rich fibers was considered to be due to the enhancement and suppression of crystallizability by the addition of the other component, respectively. Crystallinities of the fibers of various HPP/LPP compositions was lower than the values predicted based on the rule of additivity, where the difference became less prominent with the increase of take-up velocity from 1 to 5 km/min. The thermal analysis clarified that both HPP and LPP components mostly crystallize independently, however the incorporation of a certain amount of LPP molecules into the HPP crystals and vice versa were also suggested. Detailed analyses of the melting behavior of HPP/LPP blend fibers indicated the structural reorganization of HPP, i.e. crystallization of HPP in an amorphous state as well as the simultaneous melting and recrystallization of imperfect crystal of HPP, in the heating process. Wide-angle X-ray diffraction measurement of the fibers in the heating process revealed that the HPP/LPP blend fibers prepared at 1 km/min underwent dramatic change of crystalline structure in the heating process, whereas the structural change was almost negligible for the 5 km/min fibers. These results support the concept of the co-crystallization of a certain amount of HPP and LPP in this system.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).