

氏 名 (本籍) 遠 藤 昌 宏 (岐阜県)
学 位 の 種 類 博 士 (工学)
学 位 授 与 番 号 甲 第 2 5 7 号
学 位 授 与 日 付 平 成 1 7 年 3 月 2 5 日
専 攻 物 質 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目 フッ素及びアミド系二成分高分子ブレンドの相溶性と結晶化に関する研究
(Study on Miscibility and Crystallization in Fluorinated and
Amide Polymers Binary Blends)
学 位 論 文 審 査 委 員 (主査) 教 授 守 屋 慶 一
(副査) 教 授 三 輪 實 教 授 糸 村 知 之
助 教 授 土 田 亮 助 教 授 沓 水 祥 一

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は二つの特徴ある二成分系高分子ブレンドについて相溶性及び結晶化について研究を行ったものであり、次のような興味ある結果を得た。

まず、第一に FEP(10 mol%HFP)/PTFE 及び PFA(2 mol%PVE)/PTFE ブレンドの相溶性と結晶化について研究した。

DSC 測定より、FEP/PTFE(50/50)ブレンドでは、100 %PTFE 及び 100 %FEP で観察されたピークがすべてを確認できた。即ち 290K 及び 301 K の二つの室温転移と 538K 及び 600 K の融点である。これは FEP/PTFE ブレンドでは、FEP と PTFE の結晶が別々に分離して生成していることを示唆している。X 線散乱測定の結果、FEP 含量が 75 % の場合、ピークはそれぞれ 17.8 ° 及び 18 ° 付近の FEP と PTFE の結晶に起因する、二つのピークに分離した。徐冷ブレンドにおいて二つのピークの分離はより明確に見られた。この結果は PTFE と FEP 結晶が FEP/PTFE ブレンドの中で別々に形成されることを示唆している。FEP 成分が PTFE 結晶の構成を乱し、急冷ブレンドにおいて PTFE 結晶の $d_{100}(P)$ を大きくしていると考えられる。しかし、徐冷すると PTFE はより規則正しい PTFE 結晶を生じ、FEP を組込まずに結晶化したと考えられる。FEP 結晶の $d_{100}(F)$ は、FEP 含量及び熱履歴にほとんど依存しなかった。DSC の測定結果より、溶解から冷える間に PTFE の結晶化の後に FEP 結晶が形成されるので、FEP 結晶の $d_{100}(F)$ は、FEP 含量に依存しない。FEP の結晶化は、PTFE によって影響されないと考えられる。従って、X 線回折は、FEP/PTFE ブレンド中の二つの分離された結晶、即ち FEP 及び PTFE 結晶の存在を示した。これは DSC による結論と一致している。

一方、PFA/PTFE ブレンドでは、DSC 測定より、徐冷ブレンドにおける単一の 600 K 付近の融解のピークは、PFA と PTFE の成分が混晶していることを示唆している。PFA の TFE セグメントは PTFE 結晶に組み入れられると思われるが、PFA 中の PVE ユニットの-

$\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 側鎖は PTFE 結晶に組み入れられない。X 線散乱測定の結果、FEP/PTFE ブレンドのすべてのブレンド比及び測定温度において、一つのピークだけが見られる。これは PFA と PTFE が混晶を形成していることを示している。また、温度が高くなるにつれて各ブレンド比の d_{100} は、凹曲線状に増加し、FEP/PTFE ブレンドの分離した PTFE 結晶と似ている。したがって、PFA/PTFE ブレンドでは、PFA 及び PTFE 成分は、両方の成分の TFE セグメントを組込んで混晶し PTFE 型の結晶を生成していると考えられる。高分子において混晶の例はきわめて限られており、パーフルオロ系高分子では FEP/PTFE ブレンドの例について二例目である。また FEP/PTFE 及び PFA/PTFE ブレンドとも無定型域で二成分は互いに良く相溶していた。

第二に芳香族及び脂環基含有ポリアミドの二成分ブレンドについて述べている。ブレンドの相溶性とマイクロ領域構造について検討し次の結果を得た。MXD6、BAC6、TR55 及び CX7323 のポリアミドを成分とする 6I/6T ポリアミドとの四種類の二成分ブレンドの相溶性を DSC と電子顕微鏡観察により研究した。MXD6/6I/6T および BAC6/6I/6T ブレンドでは、MXD6 及び BAC6 はすべてのブレンド比において 6I/6T に相溶した。しかし TR55/6I/6T および CX7323/6I/6T ブレンドにおいては、TR55 及び CX7323 は 6I/6T に相溶しなかった。電子顕微鏡写真によって相分離した TR55/また CX7323/6I/6T ブレンドの相構造を観察した。6I/6T 含量が低い場合、6I/6T 成分は小滴を作り、TR55 もしくは CX7323 から相分離された。しかし 50 % のとき、ブロック共重合体の形態的構造の変化を連想させる層構造が観察された。

論文審査結果の要旨

本研究は二つの特徴ある二成分系高分子ブレンドについて相溶性及び結晶化について研究を行ったものであり、次のような興味ある結果を得た。

第一に FEP(10 mol%HFP)/PTFE 及び PFA(2 mol%PVE)/PTFE ブレンドの相溶性と結晶化について研究した。DSC 測定より、FEP/PTFE(50/50)ブレンドでは、100 %PTFE 及び 100 %FEP で観察されたピークがすべてを確認できた。即ち 290K 及び 301 K の二つの室温転移と 538K 及び 600 K の融点である。これは FEP/PTFE ブレンドでは、FEP と PTFE の結晶が別々に分離して生成していることを示唆している。X 線散乱測定の結果、FEP 含量が 75 % の場合、ピークはそれぞれ 17.8° 及び 18° 付近の FEP と PTFE の結晶に起因する、二つのピークに分離した。徐冷ブレンドにおいて二つのピークの分離はより明確に見られた。この結果は PTFE と FEP 結晶が FEP/PTFE ブレンドの中で別々に形成されることを示唆している。FEP 成分が PTFE 結晶の構成を乱し、急冷ブレンドにおいて PTFE 結晶の $d_{100}(\text{P})$ を大きくしていると考えられる。しかし、徐冷すると PTFE はより規則正しい PTFE 結晶を生じ、FEP を組込まずに結晶化したと考えられる。FEP 結晶の $d_{100}(\text{F})$ は、FEP 含量及び熱履歴にほとんど依存しなかった。DSC の測定結果より、溶解から冷える

間に PTFE の結晶化の後に FEP 結晶が形成されるので、FEP 結晶の $d_{100}(F)$ は、FEP 含量に依存しない。FEP の結晶化は、PTFE によって影響されないと考えられる。従って、X 線回折は、FEP/PTFE ブレンド中の二つの分離された結晶、即ち FEP 及び PTFE 結晶の存在を示した。

一方、PFA/PTFE ブレンドでは、DSC 測定より、徐冷ブレンドにおける単一の 600 K 付近の融解のピークは、PFA と PTFE の成分が混晶していることを示唆している。X 線散乱測定の結果、FEP/PTFE ブレンドのすべてのブレンド比及び測定温度において、一つのピークだけが見られる。これは PFA と PTFE が混晶を形成していることを示している。また、温度が高くなるにつれて各ブレンド比の d_{100} は、凹曲線状に増加し、FEP/PTFE ブレンドの分離した PTFE 結晶と似ている。したがって、PFA/PTFE ブレンドでは、PFA 及び PTFE 成分は、両方の成分の TFE セグメントを組込んで混晶し PTFE 型の結晶を生成していると考えられる。また FEP/PTFE 及び PFA/PTFE ブレンドとも無定型域で二成分は互いに良く相溶していた。

第二に芳香族及び脂環基含有ポリアミドの二成分ブレンドについて述べている。ブレンドの相溶性とマイクロ領域構造について検討し次の結果を得た。MXD6、BAC6、TR55 及び CX7323 のポリアミドを成分とする 6I/6T ポリアミドとの四種類の二成分ブレンドの相溶性を DSC と電子顕微鏡観察により研究した。MXD6/6I/6T および BAC6/6I/6T ブレンドでは、MXD6 及び BAC6 はすべてのブレンド比において 6I/6T に相溶した。しかし TR55/6I/6T および CX7323/6I/6T ブレンドにおいては、TR55 及び CX7323 は 6I/6T に相溶しなかった。電子顕微鏡写真によって相分離した TR55/また CX7323/6I/6T ブレンドの相構造を観察した。6I/6T 含量が低い場合、6I/6T 成分は小滴を作り、TR55 もしくは CX7323 から相分離された。しかし 50 % のとき、ブロック共重合体の形態的構造の変化を連想させる層構造が観察された。

最終試験結果の要旨

5 名で構成する審査委員会は、本論文および論文別刷り等を慎重に検討した結果、提出された論文別刷り 2 編はすべて国内外の英文誌に投稿されており、2 編とも申請者が第一著者として各論文の主要な部分に携わっている。また本論文は学位論文として十分に完成された内容を有していることを確認した上で、最終試験（公聴会）を開催し審査した結果、合格と判定した。

なお、審査委員会は、各季節発表論文を申請者の学位論文の主論文とすることについて、各論文共著者の承諾書があることを確認している。