



Title	Mechanisms of Porous Structure Formation in Crystalline Polymers and Permeation of Porous Polymer Membranes
Author(s)	加茂, 純
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37796
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	加茂 純
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 10096 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Mechanisms of Porous Structure Formation in Crystalline Polymers and Permeation of Porous Polymer Membranes (結晶性ポリマーの多孔質構造の発現機構と多孔質ポリマー膜の透過特性)
論文審査委員	(主査) 教授 小高 忠男 (副査) 教授 蒲池 幹治 教授 小林 雅通 教授 高木 俊夫

論文内容の要旨

本論文の主な内容は、第一に結晶性ポリマーの多孔化挙動の解析、第二に多孔性膜及び複合膜のガス透過挙動の解析、第三に膜材料のガス交換用途（人工肺）への応用である。

第二章では、高密度PEを中心とした多孔化挙動の解析および半結晶性ポリマーの延伸誘導結晶化（DINC）と溶剤誘導結晶化（SINC）現象を応用した多孔化挙動の解析について述べる。

高結晶性ポリマーで弾性回復特性を示す材料は、結晶分散温度以下の延伸変形（冷延伸）に於いて、一次降伏点に続いて二次の弾性領域が存在し、この存在が弾性回復性の要因であることを示した。この弾性領域の初期に積層ラメラ間が剥離を始めクレーズが形成されることを、又伸長の回復過程でクレーズが可逆的に消失することを明らかにした。剥離による界面生成のエネルギー変化を考慮したモデルを考察し、積層ラメラ間の剥離に必要な臨界応力を推算した。実測値との一致は良好でモデルの妥当性を確認した。又、構造モデルを仮定し結晶間を繰り返す分子鎖の割合を推算し、界面剥離の固定点としてこの緊張分子鎖以外に各種のタイ分子鎖が必要であると推論した。形態観察を主体とした実験から冷延伸に続く熱延伸過程では、ラメラ部分が微細なブロック状に分割され、固定点へ繰り込まれつつフィブリルへ転化成長しクレーズが不可逆的にスリット状孔へ変化すると考察した。

この膜を溶剤で処理すると、スリット状孔が楕円状に変化する現象を見い出した。この現象はフィブリル間に形成される溶剤の液橋に基づく界面張力により説明された。

更にPET及びポリフェニレンサルファイド（PPS）のDINCによる多孔化挙動を解析し、臨界変形速度以上では、非結晶状態のポリマーがガラス転移温度（Tg）以下でも容易に結晶化し、かつ円筒状の孔が形成されることを見い出した。高速変形下での見かけの活性化エネルギーの低下に伴なう結

晶化促進及び体積収縮のためと考察した。次いで、SINCを応用したPETとPPSの結晶化と多孔化について解析した。溶剤はポリマーのTgを低下させ結晶化を促進し、その結果体積収縮のため球晶間隙が孔となることを示した。この多孔体を延伸すると球晶を起点としてフィブリルが延びスリット状の孔へ変化することを見い出した。ポリマーの溶解度パラメータに近い溶剤程、効果が大きいことを明らかにした。

第IV章では、均質層を含む複合膜を中心に「ガス／膜／ガス」及び「ガス／膜／液体」系のガス透過挙動を解析した。前者の系に於いて、複合膜の構造モデルを仮定しかつ多孔層ではクヌーセン流れを、均質層では溶解拡散流れを仮定し、ガス透過挙動を理論的に解析した。均質層のガスフラックスを発現させるための多孔層と均質層との物性の関係を明らかにした。更に、均質層に微小欠陥が存在する時のフラックスと選択性との関係式を誘導した。「ガス／膜／液体」系のガス透過は液側境膜抵抗支配であることを示し、膜のガス透過抵抗が無視し得るフラックス水準を導出した。

第V章は膜材料の人工肺への応用であり、血液を用いた評価と理論的解析により中空系膜内部へ血液を流す方式の限界を明らかにした。この限界を越える新規な外部灌流方式人工肺を考案し、動物実験により極めて有用なことを実証した。

第VI章は全体の要約と結論である

論文審査の結果の要旨

加茂君は、高結晶性高分子およびゴム状高分子の構造形成能と力学的性質を巧みに利用し、溶融紡糸法に依って調製した高延伸・高結晶性中空糸に、さらに、低温延伸および高温延伸操作等を逐次加えることに依って、多孔質壁を持つ中空糸膜（およびその中にゴム状高分子の均質超薄層が組み込まれた3層構造・多孔性中空糸膜）を形成させ、多孔構造発現機構に関する重要な知見を得た。また、それらの膜の構造と透過性に関する新しい知見を加えたのみならず、人工肺としての機能を付与することにも成功した。従って、同君の研究論文は“博士（理学）”の学位論文として十分に価値あるものと認める。