

京都大学	博士 (工学)	氏名	岸 本 瑞 樹
論文題目	Effect of Stress Field on Self-Assembly in Crystalline Polyolefins (結晶性ポリオレフィンの自己組織化における応力場の影響)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、結晶性ポリオレフィンの結晶化および変形に伴う階層構造の自己組織化過程における応力場の影響を明らかにすることを目的として、散乱法および顕微鏡法を用いたその場観察をもとに、考察を行った成果をまとめたものであり、全 6 章から構成されている。</p> <p>第 1 章は序論であり、結晶性ポリオレフィンが有する階層構造および各階層構造の空間スケールに対応した観察手法について解説したうえで、これまで提案されてきた自己組織化に関する理論の概要をまとめている。さらに本研究に至った動機、および本論文の構成を記述している。</p> <p>第 2 章では、高融点ポリオレフィンの一つであるポリ (3-メチルブテン-1) (P3MB1) について、熔融状態からの等温結晶化過程を、時分割小角 X 線散乱 (SAXS)、広角 X 線散乱 (WAXS) 法および偏光顕微鏡を用いてその場観察し、過冷却度の減少とともに、ラメラの分岐数が顕著に減少し、結晶のモルフォロジーが球晶、軸晶、針状結晶の順に転移することを発見している。この転移の原因を明らかにするため、実験的に求めた P3MB1 の平衡融点、融解エンタルピー、結晶の表面自由エネルギー等の熱力学的パラメータ、および熔融粘度から、ラメラ分岐数を特徴づける臨界ラメラ幅を計算した。その結果、熔融粘度の値が小さくなるとともに、臨界ラメラ幅の値が大きくなり、ラメラの分岐数が顕著に減少することを明らかにした。P3MB1 では、応力場の小さい低粘度での結晶化によってラメラ分岐が抑制され、特徴的なモルフォロジーが発現すると考察している。</p> <p>第 3 章では、結晶性ポリオレフィンのエチレン-オクテンコポリマー (EOC) において、結晶化によって誘起された非晶領域の応力場の空間不均一性を可視化している。EOC に対し同等の相互作用パラメータを有し、かつ互いに電子密度の異なる 2 種の溶媒を見出し、その混合溶媒で膨潤させた EOC に対しコントラスト変調 SAXS 法を適用することにより、膨潤度の低下した非晶領域が結晶領域の周囲に存在することを明らかにしている。また、この膨潤度の低下した非晶領域の体積分率が、パルス法プロトン核磁気共鳴により観測される運動性の低下した領域の体積分率と一致していることを見出し、結晶領域の周囲の低膨潤の非晶領域の運動性が、結晶により拘束されることにより低下していることを明らかにしている。</p> <p>第 4 章では、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) および高密度ポリエチレン (HDPE) に対し、延伸過程での階層構造の変化を時分割超小角 X 線散乱 (USAXS)、SAXS、WAXS</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	岸 本 瑞 樹
<p>法を用いてその場観察している。応力-ひずみ曲線上に一つの降伏点を示す HDPE では、USAXS において、降伏点近傍における密度ゆらぎと応力場の動的結合（応力-密度カップリング）を特徴づけるバタフライパターンの出現と、さらなる延伸でのボイド発生による散乱強度の急激な増大を観測している。降伏点を二つ示す LLDPE では、HDPE と同様、第 1 降伏点以降バタフライパターンが観測されたものの、その散乱強度の増大は緩やかで、第 2 降伏点とともにボイド発生に至っている。この過程は、サブミクロンスケール、すなわちラメラ分岐構造のスケールにおいて、密度ゆらぎと動的に結合した応力場の空間不均一性が、一軸伸長変形下における PE の力学的不安定化をもたらすこと、ならびに密度ゆらぎの増大が、PE の力学物性と密に相関することを示唆している。さらに、これまで高分子準希薄溶液やガラス状物質等で報告されてきた応力-密度（濃度）カップリング機構が、結晶性高分子においても観測されたことは、この機構の普遍性を支持している。</p> <p>第 5 章では、PE の延伸に伴う密度ゆらぎの増大を支配する因子を明らかにすべく、一次構造（モノマー種および量）の異なる種々の LLDPE に対し、延伸過程での階層構造変化を時分割 USAXS、SAXS、WAXS 法によりその場観察し、密度ゆらぎおよび結晶化度の発展を定量的に解析している。延伸前にサブミクロンスケールの密度ゆらぎの小さい均一なラメラ分岐構造をもつ場合、および延伸過程で力学的な融解による結晶化度の低下が起りやすい場合には、応力場の空間不均一性の勾配が緩やかとなり、密度ゆらぎの増大が抑制されることを明らかにしている。また、以上の結果は、密度ゆらぎの増大を一次構造により制御可能なことを示唆している。</p> <p>第 6 章では、走査型透過 X 線顕微鏡により、HDPE の一軸延伸試料を密度ゆらぎおよび分子鎖配向の観察を試みている。炭素の K 殻吸収端近傍で、入射 X 線のエネルギーおよび延伸方向に対しての偏光面を変化させることにより、延伸により誘起されたサブミクロンスケールの密度ゆらぎ、およびそれに伴う分子鎖配向の空間不均一性を分離して可視化することに成功している。一軸延伸下において、サブミクロンスケールの密度ゆらぎと分子鎖配向の不均一性が空間的に相関すること、ならびに高密度領域よりも低密度領域において、延伸方向と平行方向への分子鎖配向および力学的融解が進行することを明らかにしている。</p> <p>最後に、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

氏名	岸本瑞樹
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、結晶性ポリオレフィンの結晶化および変形に伴う階層構造の自己組織化過程における応力場の影響に関する研究をまとめたものであり、得られた成果は以下の通りである。

高融点ポリオレフィンの一つであるポリ(3-メチルブテン-1) (P3MB1) の等温結晶化過程において、過冷却度の低下とともに、結晶のモルフォロジーが球晶、軸晶、針状結晶の順に転移することを見出した。P3MB1 では、ポリエチレン (PE) に比べ、結晶成長面で自発的に形成される応力場の空間不均一性が小さいために、ラメラ分岐が抑制され、モルフォロジー転移が起こることを明らかにした。

結晶化度の低いポリオレフィンであるエチレン-オクテンコポリマーに対し、溶媒膨潤下のコントラスト変調小角 X 線散乱法を適用し、結晶領域の周囲に運動性の低下した非晶領域が存在し、結晶化が非晶領域において応力場の空間不均一性を誘起することを明らかにした。

PE の一軸伸長変形下における階層構造の変化を、時分割 X 線散乱法を用いてその場観察し、サブミクロンスケールで延伸が密度ゆらぎの増大を誘起すること、それが力学物性と密に関連していることを見出した。結晶性高分子において、密度ゆらぎと動的に結合した応力場の空間不均一性が、力学的不安定化をもたらすことを明らかにした。

一次構造 (モノマー種および量) の異なる種々の直鎖状低密度 PE について、延伸に伴う密度ゆらぎの増大を詳細に解析し、延伸前に均一なラメラ分岐構造をもつ場合、および延伸過程で結晶構造の力学的な融解が起こりやすい場合に、応力場の空間不均一性の勾配が緩やかとなり、密度ゆらぎの増大が抑制されることを明らかにした。

走査型透過 X 線顕微鏡により、PE の延伸試料において、延伸が誘起したサブミクロンスケールの密度ゆらぎ、およびそれに伴う分子鎖配向の空間不均一性を可視化することに成功した。低密度領域では、高密度領域よりも力学的な融解および分子鎖配向が進行することを明らかにした。

本研究によって得られた成果は、学術上、實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、令和 4 年 2 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。