

|          |   |
|----------|---|
| 氏名       | おぎのよしこ<br>荻野慈子  |
| 学位(専攻分野) | 博士(工学)  |
| 学位記番号    | 工博第2693号  |
| 学位授与の日付  | 平成18年5月23日  |
| 学位授与の要件  | 学位規則第4条第1項該当  |
| 研究科・専攻   | 工学研究科高分子化学専攻  |
| 学位論文題目   | Crystallization of Polymers under Shear Flow<br>(せん断流動場における高分子の結晶化) |
| 論文調査委員   | (主査) 教授 金谷利治 教授 伊藤紳三郎 教授 渡辺 宏                                       |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、流動場において高分子を結晶化させたときに特異的に生成するシシケバブ構造の生成過程解明を中心課題におき、せん断流動場における高分子の結晶化機構を調べたものであり、全7章から成る。以下、章ごとに内容をまとめる。

第1章は序章であり、本研究の背景としてシシケバブ構造に関する研究の歴史の概要を紹介している。また、本論文で提示される実験結果を解釈するために必要であるX線、光、中性子の散乱理論を紹介し、本実験で使用した散乱装置、試料作成法、流動印加装置について解説した。

第2章では、ポリエチレン(PE)について、せん断流動場下におけるシシケバブ構造形成に対するせん断速度とせん断ひずみの効果を2次元偏光解消光散乱(DPLS)を用いて調べた。その結果、結晶化速度を加速させる臨界のせん断速度と結晶高次構造が異方性をとる臨界のせん断速度が存在することを明らかにし、前者の方が後者に比べより小さい値を持つことを示した。特に、せん断ひずみ無限大への外挿から、仮想的連続流動における異方性構造形成に対する臨界のせん断速度を決定し、シシケバブ構造の形成は高分子鎖の配向緩和と結晶化速度の兼ね合いで決まることを示した。

第3章では、アイソタクチックポリプロピレン(i-PP)を用いて、2章と同様にせん断流動場における結晶構造形成に対するせん断速度とせん断ひずみの効果について、2次元DPLSを用いて調べ、結晶化速度を加速させる臨界のせん断速度と結晶高次構造が異方性をとる臨界のせん断速度を評価し、仮想連続流動における異方性構造に対する臨界のせん断速度(シシ構造形成に対する臨界せん断速度)を、第2章と同様の手法で求めた。PEの場合と定性的には同様の結果が得られ、シシ構造形成が高分子鎖の緩和と結晶化速度の競合により決まるという考えを確認している。

第4章では、i-PPのシシケバブ構造形成の全容を解明するため、せん断流動場下での結晶化過程を光学顕微鏡(OM)、DPLS、小角X線散乱(SAXS)と広角X線散乱(WAXS)を用いて調べ、オングストロームからマイクロメートルにわたる幅広い空間スケールにおける構造形成過程を明らかにした。その結果、シシ構造形成に対する臨界のせん断速度がケバブ構造形成の臨界のせん断速度とほぼ等しいことが明らかとなった。一方、生成の時期については、まずシシ構造が結晶化初期に生成し、それに引き続くようにケバブ構造が生成してくることが分かった。これらの結果より、まず流動方向に配向した高分子鎖がシシ構造を生成し、そのシシ構造にエピタキシー的に折畳み鎖ラメラ結晶であるケバブ構造が成長することが明らかとなった。すなわち、シシケバブ構造形成にはシシ構造の生成が不可欠であり、シシ構造生成のメカニズムを解明することが最も重要な課題であることを示した。

第5章においては、シシケバブ構造形成における超高分子量成分の影響を調べた。分子量約6万のPEに少量の分子量200万の超高分子量PEをブレンドした試料について、せん断流動場下での結晶化過程をDPLSにより調べた。その結果、超高分子量成分の濃度が0.5-0.6wt%以上の場合にシシ的構造形成が促進されることが明らかとなった。この濃度は試料中の超高分子量成分の鎖同士が重なり合う濃度(オーバーラップ濃度)の約3倍であり、シシ構造生成には高分子鎖同士の絡み合いが重要であることが明らかとなった。また、シシ構造が超高分子量成分から生成していることを直接的に確かめられた。

め、重水素化 PE に軽水素化超高分子量 PE を少量ブレンドした延伸試料について、SAXS および小角中性子散乱 (SANS) 測定を行い、シシ構造は超高分子量成分から形成されることを証明した。以上の結果から、シシ構造生成には高分子鎖同士の絡み合いが重要であり、絡み合った超高分子量成分が伸張されシシ構造を形成すると結論された。

第 6 章においては、生分解性バイオポリマーであるポリヒドロキシブチレート (PHB) について、せん断流動場下における結晶化過程を OM, DPLS, SAXS を用いて観察した。その結果、せん断速度  $50\text{s}^{-1}$  以上において、シシケバブ構造ではなく、球晶が連なった異方性を持つ数珠状構造 (rosary-like structure) が生成することを明らかにした。PHB は結晶化速度が遅いため、配向した高分子鎖が結晶化する以前に緩和するため、完全なシシを生成できず、配向高分子鎖の一部が結晶し、それを結晶核として球晶が生成したため、数珠状構造が生成したと結論された。

第 7 章では、PHB のせん断流動場における結晶化に対する超高分子量成分の添加効果を調べている。超高分子量成分の濃度が上るにつれて、異方性を持ったシシ構造の生成が促進された。その効果は濃度 2wt% で最大となり、それ以上の濃度ではシシ構造の生成は逆に阻害された。このことから、せん断流動場における結晶化において、超高分子量成分はその濃度がある程度低いときは、シシの構造の生成を促進するが、ある濃度を超えると多数の絡み合いが高分子鎖の配向を阻害するために、分子鎖伸張によるシシ構造が困難になるためと推察された。

### 論文審査の結果の要旨

高分子材料の物性は結晶構造やその高次構造に大きく依存するため、高性能・高機能高分子材料開発を目指した結晶化過程の研究は国内外で精力的に行われている。特に、流動場で生成する伸張鎖結晶の回りに折畳み鎖ラメラ結晶が成長したシシケバブ構造は高強力・高弾性率繊維の構造的起源であるため多くの研究がなされてきたが、その生成機構については、不明な点が多く解明が切望されている。本論文は、シシケバブ構造の生成過程解明を中心課題におき、せん断流動場における高分子の結晶化過程を調べたものであり、序論を含め 7 章からなる。得られた成果は以下のように要約される。

(1) ポリエチレン (PE) およびアイソタクチックポリプロピレン (i-PP) のせん断流動場における結晶化過程を偏光解消散乱法により調べ、伸張鎖結晶 (シシ構造) の生成に対して、臨界のせん断速度とせん断ひずみが存在することを示し、シシ構造生成には高分子鎖の緩和過程が大きな役割を果たしていることを明らかにした。

(2) 偏光解消散乱測定に加え、小角 X 線散乱および広角 X 線散乱によるその場観察を行い、オングストロームからマイクロメータースケールの広い空間スケールでの i-PP のシシケバブ構造形成過程を調べている。その結果、伸張鎖結晶であるシシ構造が結晶化初期において生成し、その後、折畳み鎖ラメラ結晶であるケバブ構造がシシ構造の回りにエピタキシー的に成長することを見いだした。

(3) PE のシシケバブ構造生成が超高分子量成分の添加により著しく促進されることを示すと同時に、生成したシシ構造が超高分子量成分よりなることを重水素化ラベル法を用いた小角中性子散乱測定により明らかにした。

(4) 実用化が切望される生分解性高分子ポリヒドロキシブチレート (PHB) のせん断流動場における結晶化過程について調べ、せん断速度とせん断ひずみの効果や超高分子量成分の効果を解明し、物性改善の方向性を示している。

以上、要するに本論文は、結晶性高分子のせん断流動場における結晶化機構を明らかにし、流動場による結晶性高分子材料の高次構造制御の可能性を示したものである。本研究によって得られた成果は、学術上、実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、平成 18 年 3 月 29 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。