

氏 名 くわ ばら かず ひろ 桑 原 和 弘
 学位(専攻分野) 博 士 (工 学)
 学位記番号 工 博 第 1903 号
 学位授与の日付 平成 12 年 3 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 工学研究科分子工学専攻
 学位論文題目 SOLID-STATE NMR STUDIES ON STRUCTURE AND DYNAMICS OF
 POLYETHYLENE AND RELATED ALKANES IN VARIOUS CRYSTAL
 FORMS
 (ポリエチレンおよび関連アルカンの種々の結晶形における構造とダイナミックスに関する固体 NMR 研究)

論文調査委員 (主 査) 教授 堀井文敬 教授 尾崎邦宏 教授 梶 慶輔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリエチレン及び関連アルカンの種々の結晶相における構造と分子運動を、主として固体 NMR 法により研究した結果をまとめたものであり、6 章と総括からなっている。

第 1 章は序論であり、ポリエチレン及び関連アルカンにおける、分子運動と分子レベルでの構造を解析する意義を明らかにし、近年の固体 NMR 法の発展と特徴、有用性についても述べ、本論文の構成を示している。

第 2 章では、メタロセン触媒によって重合した線状低密度ポリエチレンをメルトから 110℃ で 18 時間等温結晶化し、その結晶-非晶構造を、固体高分解能 ^{13}C NMR 法、DSC、電子顕微鏡法により解析した結果を述べている。本試料においては、短軸(分子鎖軸)方向の厚さが 8.6 nm の棒状の結晶ラメラが生成し、この軸方向の表面には厚さ約 3 nm の結晶-無定形界面成分が存在すること、及びこれらのラメラが連続相を形成するゴム状無定形成分中に分散していることを明らかにしている。また、ブチル分岐は結晶領域には含まれず、界面成分と無定形成分に等確率で存在していることも示している。

第 3 章では、メタロセン触媒により重合した線状低密度ポリエチレンの斜方晶の分子運動を、一次元および二次元固体 ^{13}C NMR 法及びコンピュータシミュレーションにより解析した結果を述べている。結晶領域中では 60℃ 以上で、 10^5Hz 程度の分子鎖軸回りの 180° フリップ運動が起こっていることを明らかにしている。また、メチレン単位 1 個分の分子鎖軸方向への移動を伴う 180° フリップ運動の繰返しにより、分子鎖が分子鎖方向に並進運動する「鎖拡散」が線状低密度ポリエチレンにおいても起こっていること、その際 180° フリップの大半は 2 サイト間の往復運動で、その約 1% のみが鎖拡散に寄与していることを明らかにしている。

第 4 章では、ポリエチレン単結晶における折りたたみ領域の構造及び結晶領域の分子運動を、固体 ^{13}C NMR 法と電子顕微鏡観察により解析した結果を述べている。本章の前半においては結晶-非晶構造を解析し、結晶表面の折りたたみ領域における構造として、loose loop モデルが妥当であることを明らかにしている。また、結晶領域について第 3 章と同様の分子運動解析を行い、ポリエチレン単結晶においても 180° フリップ運動および鎖拡散が起こっていること、鎖拡散が起こる温度で長時間熱処理した場合も loose loop 構造はほとんど変化しないことなどを明らかにしている。

第 5 章では、拘束下のポリエチレン繊維の斜方晶-六方晶転移領域における分子運動を、固体 ^{13}C NMR 法と DSC により解析した結果を述べている。六方晶においては、約 7% のゴーシュ・コンホメーションが含まれること、分子鎖軸回りに円筒対称が成立するような分子運動が起こっていることを明らかにしている。これらの結果より、キンク欠陥間の約 25 CH_2 となるシーケンスごとに、シーケンス全体の分子鎖軸回りのランダムなジャンプ回転運動が起こり、円筒対称を成立させるといふ新しい六方晶の分子運動のモデルを提出している。

第6章では、1, 20-アイコサンジオール ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{OH}$) の単斜晶と六方晶における構造と分子運動について、固体高分解能 ^{13}C NMR 法、 ^1H CRAMPS 法、FT-IR 法、DSC により解析した結果を述べている。単斜晶では、分子鎖末端の構造と内部メチレン鎖の分子運動が異なる2つの相が存在すること、一方、六方晶では、OH 基の C-O 結合軸回りのジャンプ回転を伴い、水素結合の相手を変える2-サイト交換運動が起こっていることなどを明らかにしている。

最後に総括として、本論文で得られた研究成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、線状低密度ポリエチレン、超延伸ポリエチレン及び関連アルカンなどの種々の結晶形における構造と分子運動を固体 NMR 法により研究した結果をまとめたもので、6章と総括からなっている。得られた成果は以下のように要約される。

(1) ヘキセンをモノマーとしてメタロセン触媒によって合成したポリエチレンをメルトから等温結晶化した場合、厚さ約3 nm の界面相を表面にもつ比較的均一な結晶ラメラが生成し、これらが連続相を形成する無定形相中に分散していること、ブチル分岐は無定形相と界面相に等確率で分布していることを明らかにした。

(2) この試料中の斜方晶の分子運動を固体 NMR 法により解析した結果、60°C 以上では、各分子鎖は約 10^5Hz で分子鎖軸回りの 180° ジャンプ運動を行っていること、この運動の約1%が分子鎖全体の並進拡散を誘起し、結晶成分と非晶成分の秒のオーダーでの交換を可能にしていることなどを明らかにした。

(3) 超延伸ポリエチレン繊維の末端を固定することにより、常圧下において六方晶の分子運動を固体 NMR 法により解析した。その結果、約7%の gauche 欠陥が含まれていること、分子鎖はその軸回りでランダムなジャンプ回転を行っていることを明らかにした。これらのことから、kink 欠陥が分子鎖にそってランダムに導入され、これらの欠陥の間のメチレン鎖が円筒対称を成立させるように分子鎖軸回りのランダムなジャンプ回転を行うと結論した。

(4) 両末端に OH 基をもつ1, 20-アイコサンジオールの単斜晶および六方晶の構造と分子運動を主として固体 NMR 法により解析し、各結晶形の分子運動の特徴を末端の水素結合様式に基づいて説明した。

以上、本論文は、ポリエチレン及び関連アルカンの種々の結晶形における分子レベルの構造及びダイナミックスを明らかにし、高分子の結晶成長や超延伸性を理解する上で重要な基礎的知見を与えたもので、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、平成12年1月24日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。