

論文の内容の要旨

論文題目 高輝度放射光X線を用いた産業用高分子の静的・動的構造に関する研究

氏名 松井 和也

高分子材料は、包装フィルムや日用雑貨、自動車部品など、さまざまな産業分野で活用されている。高分子材料の機械物性などの各種特性は、分子鎖の化学構造のみならず、その分子鎖が集合して形成される高次（固体）構造にも強く影響を受ける。また、高分子材料の中でも、とりわけ非晶性高分子においては、そのような静的構造のみならず、分子鎖の運動性、すなわち動的構造も重要な制御因子となる。したがって、各用途に適した高分子材料を設計するためには、第一に対象とする高分子材料の静的構造と動的構造を、微視的スケールから理解することが求められる。

高分子材料の静的・動的構造を詳細に調べる上で、最も強力なツールとなるのが放射光 X 線である。放射光 X 線の最も重要な特徴の一つとして、高輝度であることが挙げられる。そのため、様々な尺度で X 線を高分解能化したとしても、実用上十分な X 線強度を得ることができる。例えば、高時間分解の時分割測定や、マイクロビーム X 線を用いた局所構造解析といったことが実施可能となる。

そこで本研究では、放射光 X 線を用いて、特に産業用高分子材料に焦点を当て、その静的・動的構造解析を通じて構造と物性の相関に関する知見を獲得することを目的とした。

本論文は、全 6 章から構成される。以下に、各章の概要を述べる。

第 1 章「序論」では、本研究の背景と目的、論文の構成について述べている。

第 2 章「放射光 X 線を用いた高分子材料の静的・動的構造解析」では、本研究で用いた放射光広角・小角 X 線散乱法および放射光核共鳴準弾性散乱の原理についてまとめた。

第 3 章「等間隔に分岐鎖を有するポリエチレンの結晶化挙動」では、時分割広角・小角 X 線散乱法を用いて、等間隔で分岐鎖が配置された低密度直鎖状ポリエチレン (LLDPE) の結晶化挙動を調べた研究について述べている。LLDPE は、ポリエチレン材料の一種であるが、その機械物性はラメラ厚みや結晶化度といった固体構造に依存し、その固体構造は LLDPE の分岐構造に強く影響を受ける。したがって、所望の物性を発現させるためには、それに適した高次構造を与えうる分岐構造を設計する必要がある。しかし、一般的な LLDPE では、分子量によって分岐量が異なっており、一本の分子鎖に着目しても分岐間隔に分布があるため、分布を持ったラメラ構造が形成される。そのため、分岐構造と固体構造の関

係については、依然として不明瞭な点が多々残されていた。そこで、そのような分岐構造分布を全く持たない、主鎖中に等間隔で分岐鎖が配置された LLDPE (ADMET-PE) に着目し、その結晶化挙動を調べることを通じて、LLDPE における分岐構造と固体構造の関係を明らかにすることを試みた。はじめに、短鎖分岐系 LLDPE に関連した実験として、21 炭素に 1 つエチル分岐を有する ADMET-PE の結晶化挙動について調べた。その結果、結晶化温度によってエチル分岐のラメラ晶への取り込まれ方が異なることがわかった。そして、そのエチル分岐のラメラ晶への取り込まれ方によって、生成する結晶構造も変化することが明らかとなった。次に、長鎖分岐系 LLDPE として、15 もしくは 19 炭素骨格の一つ、*n*-ヘンイコシル基 (炭素数: 21) を有する ADMET-PE (HL-PE15C21、HL-PE19C21) の結晶化挙動について調べた。その結果、側鎖同士の間隔と主鎖と側鎖の共結晶化が起こることが明らかとなった。また、どちらの結晶化モードが優先して起こるのかは、分岐鎖長と分岐鎖間隔長の関係に強く依存することが示唆された。

第 4 章「マイクロビーム X 線散乱法を用いたポリプロピレン射出成形体の不均一構造とその変形挙動に関する研究」では、マイクロビーム X 線散乱法を活用して、厚み方向に構造分布を有するポリプロピレン射出成形体の各層の微視的構造とその変形挙動を調べた研究について述べている。ポリプロピレンは、ポリエチレンと並ぶ汎用性高分子材料の代表であるが、その主な用途として自動車部品が挙げられる。ポリプロピレンを用いて自動車部品を製造する場合、その多くは射出成形法と呼ばれる成形加工法が用いられる。射出成形法では、金型面からの距離に応じて冷却速度やせん断条件が異なるため、得られる成形体は厚み方向に沿って層状の不均一構造を有している。一般的な射出成形体では、金型表面近くでは「スキン層」と呼ばれる分子鎖が高配向した構造が、中央付近では「コア層」と呼ばれる球晶からなる等方的な構造が、それぞれ観測される。射出成形体の機械物性は、その層構造の構成に強く依存し、特にスキン層の割合が高くなるほど、高機械強度を示すことが知られている。しかし、近年では、融点近傍での熱処理を行うことによっても、射出成形体の力学物性を改良することができるという研究結果も報告されており、射出成形体の物性制御因子について今なお不明瞭な点が残されている。射出成形体の層構造と機械物性の関係を本質的に理解するためには、射出成形体の変形挙動を微視的に捉える必要があるが、前述の通り、射出成形体は厚み方向に不均一な層構造を有しているため、各層ごとの構造解析が求められる。そこで、マイクロビーム X 線散乱法を活用し、射出成形体の延伸時における各層ごとの構造変化を観察するとともに、熱処理がその変形挙動に与える影響を明らかにすることを試みた。その結果、熱処理前のサンプルでは、延伸倍率の増大とともに、各層で結晶ラメラの塑性変形が進行したが、特に結晶配向度の高い配向層ではコア層に先立ってそれが起こっていることがわかった。一方、熱処理後のサンプルでは、

熱処理前のサンプルと比較して、各層での結晶部の塑性変形が抑制され、またボイドの発生頻度が向上していることがわかった。特に、配向層では、長周期程度のサイズをもった微視的なボイドが生成しており、それによってこれらの配向層ではひずみ硬化が起こっていることが示唆された。融点近傍での熱処理によって射出成形体の力学物性が向上した背景には、ひずみ硬化によって高剛性化したスキン層やせん断の延伸挙動が密接に関与していることがわかった。

第5章「核共鳴準弾性散乱法を用いた過冷却液体の Johari-Goldstein 過程における微視的ダイナミクスに関する研究」では、放射光核共鳴準弾性散乱法を用いて、過冷却状態にあるイオン液体の Johari-Goldstein (JG) 過程の微視的ダイナミクスを調べた研究について述べた。JG 過程とは、副緩和の一種であり、主緩和 (α 緩和) と同様に、高分子のみならず分子性液体や金属ガラスなど、さまざまなガラス形成物質で観測される普遍的な緩和現象である。そして、JG 過程は、 α 緩和が実質的に凍結するガラス転移点 (T_g) 以下の温度領域でも観測される緩和過程であるため、ガラス材料の物性を理解する上で重要であると言われている。したがって、解析対象として用いたイオン液体そのものは、高分子材料ではないが、非晶性高分子材料の動的構造を微視的に理解する上で重要な知見になりえると考え、本論文中の一部として掲載した。サンプルとして、イミダゾリウム系イオン液体である 1-propyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (C3mimTFSI) を使用した。はじめに、C3mimTFSI の静的構造を調べるために X 線散乱測定を実施したところ、C3mimTFSI はイオン液体に特徴的な二つのピークを有することを確認した。それらのピークは、それぞれカチオンもしくはアニオンによって隔てられた同種イオン同士の相関ピークと、近接二分子間の相関ピークに対応している。そして、放射光核共鳴準弾性散乱測定では、そのような分子間構造と分子内構造に起因する構造緩和を観測した。その結果、いずれの構造緩和も、低温側では JG 過程に帰属されることが示唆され、JG 過程には分子内運動のみならず、いくつかの分子が関与した協同的な分子間運動も関与していることが明らかとなった。

第6章「総括」では、本研究で得られた知見を総括するとともに、それぞれの研究課題に対する今後の展望について述べた。