

氏名	渡辺 慎
学位の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	乙理第55号(文部科学省への報告番号乙第334号)
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位授与年月日	2009年7月15日
学位論文題目	Thermally-Induced Structural and Conformational Changes in Polyethylene Crystal Studied by Infrared and Near-Infrared Spectroscopy
論文審査委員	(主査) 教授 尾崎 幸洋 (副査) 教授 玉井 尚登 教授 高橋 功 佐々木 園(国内客員教授)

ポリエチレンは極めて単純な化学構造を持つ基本的な高分子である。しかしながら、その結晶構造に関しては未だ不明な点も多く残されており、現在でも基礎研究の対象となっている。ポリエチレンは構造的には半結晶性高分子であり、ポリエチレンの機械的特性等の工業利用上重要な特質は、主としてその結晶構造により決まる。従ってこれまで様々な物理的、分光学的方法を用いてポリエチレンの結晶構造が研究されてきた。

本研究の目的は、ポリエチレンの結晶構造や立体配座欠陥、特にそれらの温度変化について新しい研究方法である近赤外分光法を用いて調べることにある。また、従来用いられている赤外分光法によるポリエチレンの結晶構造解析に関する研究の再検討や近赤外分光法と赤外分光法の比較についても研究した。さらに、直鎖状低密度ポリエチレンで引き起こされる結晶の表面融解現象及びラメラ再配列現象に関して新たな知見を得ることも研究の目的とした。近赤外、赤外スペクトルの帰属や解析には、最近注目を集めている二次元相関分光法を用いた。近赤外/赤外ヘテロ二次元分光法の有用性についても検討した。試料としては、高密度ポリエチレン(HDPE;high density polyethylene)、低密度ポリエチレン(LDPE;low density polyethylene)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE;linear low density polyethylene)を用い、それらの結晶構造の熱的変化の違いについても調べた。

論文内容の要旨

本論文は5つの章で構成されている。第1章は、「HDPE 加熱時に起こる結晶構造崩壊過程の近赤外分光法による研究」に関するものである。筆者は、PEを加熱した際に引き起こされる結晶構造の変化について近赤外分光法により解析するため、まずバンドの帰属に関する研究を進めた。斜方晶結晶及び非晶部に由来するバンドを決定し、HDPE内で熱的に引き起こされる結晶の崩壊をモニターした。その結果、斜方晶結晶は100℃以上に加熱されたときに加速度的に崩壊することが示された。またこの手法で一軸配向HDPE中の結晶の温度応答性に関して解析したところ、融点下10℃程度の温度領域まで連続的に加熱した際に結晶化度の上昇を示す温度域が検出された。これを偏光近赤外分光法で解析したところ、この温度域ではPE鎖が配向方向に急速に再配列し、その結果結晶化度が上昇したことが確認された。本章における研究から、近赤外分光法の特長を生かし、PE結晶の相転移現象を解析することが可能となった。

第2章は「赤外分光法によるHDPE結晶中における立体配座欠陥の温度変化に関する研究」について述

べている。PE の立体配座欠陥に基づく 4 つのバンドが $1390-1280\text{cm}^{-1}$ に存在することがすでに報告されている。この内、2 つのバンド (1368 及び 1308cm^{-1}) に関しては従来 *kink + gtg* の立体配座欠陥に由来するとされている。筆者は、これらのバンドの温度応答性に関して二次元相関分光法の手法を用いて研究し、 1368 と 1308cm^{-1} のバンドは異なる立体配座欠陥構造に由来することを明らかにした。今回の結果は Cates らの提案を (1368cm^{-1} のバンドの帰属から *kink* を除く) 実験的に支持する結果となった。

第 3 章は近赤外分光法による PE の結晶構造及び立体配座欠陥生成の研究に関するものである。斜方晶結晶に由来するバンド (4322 と 4250cm^{-1}) の強度変化を 6 種類の PE を加熱しながらモニターし、斜方晶結晶の熱的崩壊について研究した。その結果 HDPE では斜方晶結晶は主として 100°C 以上まで加熱されてから加速度的に崩壊するのに対し、LDPE 及び LLDPE では室温から連続的に崩壊していく様子を捉えることができた。ヘテロ二次元相関分光法の手法を用いて近赤外領域で立体配座欠陥を反映するバンドの検出を試みた。その結果、 4265cm^{-1} のバンドの温度応答特性は、立体配座欠陥に由来する赤外バンド (1368 、 1353 及び 1308cm^{-1}) と強く相関し、本バンドが近赤外領域での立体配座欠陥を反映するバンドと結論付けられた。

第 4 章では温度変化ヘテロ二次元相関分光法による PE 結晶中の立体配座欠陥の研究について報告している。立体配座欠陥に基づく近赤外バンド 4265cm^{-1} が赤外領域の 1368 、 1353 、 1308cm^{-1} のバンドと相関することを、他のタイプの PE でも確認するためにヘテロ二次元相関分光法を用いて検討した。その結果、 4265cm^{-1} バンドは他の PE 試料においても立体配座欠陥に由来するバンドであることが確認された。また第 2 章で HDPE を用いた実験から 1368 と 1308cm^{-1} のバンドに関して異なった帰属を提案したが、本章では LDPE 及び LLDPE を用いて追試した。その結果、やはりこれら 2 つのバンドの温度応答性は LDPE、LLDPE においても異なっていることが示され、これらのバンドの帰属は異なる妥当性を確認した。

第 5 章では赤外分光法、広角 X 線回折 (WAXD) 及び小角 X 線散乱 (SAXS)、示差走査熱量測定 (DSC)、複屈折イメージング偏光顕微鏡システムを用いた LLDPE における表面融解とラメラ再配列に関する研究が報告されている。PE 結晶の熱的融解を DSC を用いて 2 種類の LLDPE について調べたところ、低結晶化度 LLDPE (LLDPE-L) において 110°C 近辺で吸熱ピーク (T2) が確認され、表面融解現象が強く示唆された。LLDPE-L の特異な融解パターンは表面融解現象だけでは説明できないため、SAXS により加熱時のラメラ厚に関する評価を行った。その結果、LLDPE-L においてはラメラ厚が 100°C 程度まで加熱された時点から上昇に転じていることがわかり、本試料ではラメラ再配列現象も起こっていることが確認された。LLDPE 結晶中での熱的変化のさらなる知見を得るために WAXD で結晶格子の熱膨張に関して研究を進めたところ、LLDPE-L ではラメラ再配列が起こっている温度領域で結晶格子が収縮していることがわかった。ラメラ厚化現象は主に interfacial crystal を再配列して起こっていることが提案されている。しかし今回の WAXD による実験結果から LLDPE-L での再配列は元来結晶中に存在していた立体配座欠陥部位も再配列され、その結果結晶格子の収縮が検出されたものと考えられた。

本研究では PE 結晶の新しい評価法として複屈折イメージングを導入した。本法では結晶の分布が視覚的に捉えられる事に加え、観察面内での結晶化度の分布が評価できる。高結晶化度 LLDPE (LLDPE-H) は複屈折率ヒストグラム上で複数のピークを示し、何らかの従来知られていない結晶構造もしくは結晶の配向等の存在が推測された。

論文審査結果の要旨

本論文は 3 種類のポリエチレン、HDPE (high density polyethylene)、LDPE (low density polyethylene)、LLDPE (linear low density polyethylene) の結晶構造、立体配座欠陥とそれらの温度変化、表面融解とラメラ再配列に関するものである。本論文の新規性と重要な寄与をまとめると以下ようになる。

- 1) 近赤外分光法を用いて PE 結晶の構造評価を行う上で基礎となるバンドの帰属を二次元相関分光法等を用いて提案した。具体的には PE 結晶中の立体配座欠陥、斜方晶結晶、六方晶結晶、非晶に起因する近赤外バンドの推定、及び偏光近赤外分光法を用いた各バンドの二色性の決定などを行った。これらのバンドの帰属に基づき PE 結晶の熱的応答を 6 種類の PE に関して評価し、それぞれの PE の結晶性、熱的挙動に関する特性を明らかにした。それにより近赤外分光法が PE 結晶の結晶性、立体配座欠陥等を評価する手法として有効であることを示した。
- 2) PE 結晶中の立体配座欠陥構造に由来する赤外バンドに関しその温度応答性を二次元相関分光法の手法を用いて再検討し、新帰属を提案した。ヘテロ二次元相関分光法を用い、赤外バンドと近赤外バンドの相関を明らかにした。
- 3) LLDPE の表面融解現象とラメラ再配列現象に関し新しいメカニズムを提案した。具体的には低結晶性の LLDPE (LLDPE-L) で起きる上記現象に関し赤外、小角 X 線散乱 (SAXS)、広角 X 線回折 (WAXD)、示差走査熱量測定 (DSC) を用い、主として立体配座欠陥の生成と消失の観点から研究した。その結果、LLDPE-L において、ラメラ再配列中には結晶格子が収縮する傾向にあることを確認した。このことは再配列が起こる際には中間層の再配列のみならず、斜方晶結晶中の欠陥構造も再配列している可能性を示唆する。
- 4) 複屈折イメージングにより PE の結晶構造を解析し、LLDPE における新規結晶構造を可視化し、未知の高次構造の可能性を提案した。

本論文の内容はすでに J. Phys. Chem., Polymer などに 5 編の論文として公表されている。また著者は国際会議で本論文の内容を自ら報告している。審査委員は本論文の内容を中心に面接と公開の論文発表会を行い、著者が論文内容と用いた技法について十分な理解とともに関連する分野についても学識を有し、また将来の研究遂行に対しても十分な能力を持つことを確認することが出来た。以上のことより、審査委員会は本論文の著者が博士 (工学) の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判定する。