

Title	Microscopic Study on Structural Changes in the Crystallization Process of Polyethylene
Author(s)	佐々木, 園
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/41102">https://hdl.handle.net/11094/41102</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	佐々木 園
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 14781 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Microscopic Study on Structural Changes in the Crystallization Process of Polyethylene (分子レベルから眺めたポリエチレンの結晶化過程における構造変化)
論文審査委員	(主査) 教授 田代 孝二
	(副査) 教授 則末 尚志 山形大学大学院工学研究科教授 和泉 義信 講師 金子 文俊

### 論文内容の要旨

ポリエチレン (PE) は汎用性高分子の代表である。その固体物性発現の本質を明らかにするためには、高次構造の解析だけではなく、構造形成機構の解明が不可欠である。中でも熔融状態からの結晶化機構については古くから膨大な数の研究がなされてきたが、非常に複雑にからみあった分子鎖凝集構造の形成過程を分子レベルから明らかにすることは成功していない。その原因の一つは PE の結晶化速度が極めて速く、十分に測定系をコントロールした実験がなされなかったことにある。また唯一つの測定方法に固執するのではなく、振動分光法、X線散乱法など様々の測定データを有機的に組み合わせ、異なった観点から総合的に眺めることによって初めて結晶化機構の本質を把握することができるはずであるが、この種の試みは全く行なわれていない。本研究は、これらの実情をふまえ、PE の結晶化機構の本質を分子、結晶、ラメラの異なった階層構造から統一的に解明することに初めて成功したものである。

(1) 結晶化に際して生じる分子鎖形態変化を追跡するためには振動分光法が極めて有力である。そのためには、まず分子鎖の形態や凝集構造と振動バンドとの対応を明らかにしておく必要がある。本研究では PE の斜方-六方結晶相転移に着目し、規則的分子鎖形態、コンフォメーション的に乱れた形態、そして熔融状態におけるランダムコイルそれぞれに特有な振動バンドを明確にし、結晶化における分子鎖形態変化追跡のための具体的な礎を確立した。

(2) これまで誰一人として成功し得なかった高速温度ジャンプのための装置の開発を行ない、ほぼ理想的な等温結晶化条件を実現することを可能にした。

(3) この装置を用い、熔融状態からの等温結晶化過程における構造変化を赤外スペクトルおよび小角 X 線散乱の時間分解測定により追跡した。さらには熱解析、小角・広角中性子散乱、計算機シミュレーション等の結果をも組み合わせることにより、分子鎖形態変化とラメラの発生、成長との関係について詳細な情報を得ることに成功した。すなわち、等温結晶化の出発時点で分子鎖はランダムコイルとして存在しトランスとゴーシュの間を熱的にゆらいでいるが、やがてその中にコンフォメーション的に乱れたトランス形態が発生、さらに斜方晶型トランス形態へ規則化していく。時間がたつと、規則的トランス形態部分は結晶核として成長、ラメラを構築する。これらのラメラは、およそ 80 Å 周期の積層構造をつくっているが、ラメラ一枚の厚みは 60 Å 程度しかなく、事実上、孤立ラメラが非晶の海の中に存在している構造を想像させる。時間とともに、遠く離れたラメラとラメラの間に新たにラメラが出現成長して、この周期は短くなる (~400 Å)。また、密度の熱的揺らぎも次第に小さくなり、安定したラメラ積層構造ができていく。このように PE の結晶化は、従来考えられていたよりもはるかに複雑であり、何段階もの構造発展を経由するこ

とが明らかになった。

#### 論文審査の結果の要旨

高分子科学の最重要テーマの一つである結晶化機構については、長年にわたって世界中で精力的に研究がなされてきたが、分子レベルからの解明は極めて困難とされてきた。本研究は、基本的に重要なポリエチレンをターゲットに選び、高速に生じるその結晶化過程を巧妙な手法で追跡、得られた種々の測定データを総合的に考察することに成功したものである。それによって、ポリエチレンの結晶化が、従来考えられてきたほど単純なものではなく、ランダムな状態から規則的な構造へ極めて複雑な過程を経て起こっていくことを発見した。このように、本論文は、高分子科学の分野において最も基本的かつ重要な高分子物質の結晶化現象に具体的描像を与えたものとして高く評価し得るものであり、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。