

Title	Microscopically-Viewed Structural Changes in Crystallization Process of Polyoxymethylene
Author(s)	濱, 久勝
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44077">https://hdl.handle.net/11094/44077</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	はま 久 勝
博士の専攻分野の名称	博士 (理 学)
学位記番号	第 17561 号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Microscopically-Viewed Structural Changes in Crystallization Process of Polyoxymethylene (ポリオキシメチレンの結晶化過程における微視的構造変化)
論文審査委員	(主査) 教授 則末 尚志 (副査) 教授 足立桂一郎 助教授 四方 俊幸

#### 論 文 内 容 の 要 旨

ポリオキシメチレン (POM) の熔融状態からによる結晶化過程を赤外スペクトル、広角 X 線散乱 (WAXS)、小角 X 線散乱 (SAXS) の技法を用いて追跡した。特に、POM の赤外スペクトルには、折れたたみ鎖結晶 (FCC) や伸びきり鎖結晶 (ECC) のモルフォロジーに強く依存して振動数を変化させるバンドが存在する。従って、熔融状態からの結晶化過程に沿って赤外スペクトルを測定することで結晶化におけるモルフォロジー変化の詳細を知ることが可能になる。そして X 線からの情報と結びつけることによって複雑な構造変化を明らかにすることができる。

熔融状態から徐冷させた場合では結晶化温度 (約 156°C) において、赤外の FCC に特有なバンドが出現、急激に強度を強めるのに対して、少し低い温度 (約 140°C) で ECC に特有なバンドが出現、徐々に強度を増加させた。これと平行して、SAXS プロファイルを測定すると、FCC バンドの出現とほぼ同じ温度で 14 nm に相当するピークが出現、急激に強度を増加させるのに対して、ECC バンドの出現とほぼ同じ温度で 7 nm に相当するピークが出現した。以上、様々な測定結果を組み合わせると次のような結晶化モデルが想像できる。まず、メルト状態から冷却過程に伴い、分子鎖の折れたたみを伴うラメラの形成ならびに積層構造が形成される。さらに結晶化が進むとラメラとラメラの間の非晶部分がさらに結晶化するが、いくつものラメラを貫くまっすぐ伸びきった分子鎖セグメントとして規則化し、それが ECC として赤外スペクトルに観測されたと考えられる。

熔融状態から温度ジャンプによる等温結晶化過程では、例えば 130°C へ温度ジャンプさせた場合、温度ジャンプ直後から赤外の FCC バンドが急激に増加し、それについて 150 sec ほど遅れて ECC バンドが出現、強度を増加させていく。130°C への等温結晶化過程では、まず折れたたみ鎖結晶が発生し、さらに時間が経過して、伸びきり鎖結晶が部分的に成長していくと推定できる。これと平行して SAXS の測定を行った。ジャンプ直後に 14 nm に相当する長周期が出現、強度を増加させる。さらに、150 sec 付近から 6 nm の長周期が出現し、同時に 14 nm のピークは 12 nm まで低下させるとともに強度が減少していった。長周期 14・12 nm はラメラの積層構造に対応している。時間経過とともに、ラメラ間の非晶部分がさらに結晶化することで新たな 6 nm の周期が発生したと考えることができる。赤外のデータと SAXS、WAXS のデータを組み合わせると次のような構造形成過程を描くことができる。まず、メルトから折れたたみ鎖を主としたラメラ積層構造ができる。ラメラ中に含まれる分子鎖の中には非晶相を経由して隣接ラメ

ラに侵入しているものも存在するはずである。さらに時間が経過してラメラ間の非晶相の一部が結晶化すると、長周期はおよそ半分の 6 nm になる。それと同時に、ラメラ間を貫通していた分子鎖が伸びきることになり、これが ECC として赤外で観測されたと考えられる。さらに時間が経過するとさらに ECC バンドが増加したことからさらに伸びきり鎖が増加すると考えられる。以上、POM の結晶化過程における微視的構造変化を具体的に描くことができた。

### 論文審査の結果の要旨

高分子の高次組織と物性との関わりを解明することは、優れた高分子材料開発の上で不可欠な重要課題である。しかし単に高次構造を解析するだけでなく、その形成過程すなわち結晶化における構造変化過程を解明して初めて、高次組織と物性の制御への道が拓ける。結晶化における構造変化は数多くの高分子について長年にわたり調べられてきたが、例えば小角 X 線散乱などただ一つの手法を用いた検討が大部分であり、結晶化の本質は必ずしも明らかにされていない。エンジニアリングプラスチックとして何十年にもわたって利用されてきているポリオキシメチレン (POM) も同じような状況にあった。濱 久勝君は、POM の熔融状態からの結晶化過程について放射光源を利用した小角・広角 X 線散乱と赤外スペクトルの高速時間分解測定を行なうことに世界に先駆けて成功するとともに、それらのデータの定量解析を行ない、分子レベルからラメラ凝集構造レベルまでの広い範囲にわたって POM の結晶化挙動を明らかにすることができた。中でも特筆すべき点は、POM の赤外スペクトルが結晶領域の形状すなわちモルフォロジーに極めて敏感に変化することを利用して、結晶化におけるモルフォロジー変化および分子鎖集合状態の変化について明らかにし得たことであり、結晶化に関する研究の発展に多大なる貢献をしたものと評価できる。以上のごとく浜君の研究は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認められる。