

氏名・(本籍)	よし 吉	なり 成	まこと 誠
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理博第	7 2 3	号
学位授与年月日	昭 和 56 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学第二専攻		
学位論文題目	結晶性高分子の化学レオロジー		
論文審査委員	(主査) 教 授 村 上 謙 吉		
		教 授 簇 野 昌 弘	
		教 授 中 川 一 朗	
		助 教 授 安 川 民 男	

論 文 目 次

- 第一章 序 論
- 第二章 結晶性高分子の構造観の変遷
- 第三章 結晶性高分子の物理レオロジー
- 第四章 結晶性高分子の劣化に伴う構造変化
- 第五章 結晶性高分子の化学レオロジー

論文内容要旨

第一章 序論

本章においては、結晶性高分子の劣化について詳細に説明し、劣化研究の意義と現状を述べる。その中で、最近、物性変化を通して化学反応を追求する化学レオロジーという学問が非常に発展し、注目されつつある。しかし、その対象はほとんど無定形高分子であり、非常に複雑な構造の結晶性高分子に至っては、化学レオロジー的研究はほとんど皆無である。本研究では、このような複雑な構造の結晶性高分子の化学レオロジーを定量的に検討するために、結晶間の無定形鎖であるタイチェーンや結晶の配向、再配列などの因子にはほとんど依存しない物性値と考えられる初期弾性率に関する化学レオロジー式を理論的に誘導し、理論値と実験値を比較することにより、劣化に伴う構造と物性の変化を分子レベルで検討した。また、その結果に基づいて、化学レオロジーの結晶性高分子への応用に対する評価も検討した。

第二章 結晶性高分子の構造観の変遷

結晶性高分子の劣化に伴う構造と物性の変化を研究するためには、構造と物性の関係を正確には握っておかなければならない。しかし、結晶性高分子の構造は非常に複雑で未知の部分が多い。それゆえ、構造観が時代とともに大きく変遷している。そこで、これらの点について、本章で整理した。現在まで、構造観として、大きく分けて3回の変遷を経ている。まず、高分子が発見される以前では、典型的な結晶性高分子であるセルロースの構造は結晶と結晶が不連続に連なっている不連続ミセル構造であると考えられていたが、高分子が発見されてからは、不連続ミセル構造ではなく、結晶と結晶が連続的に連なっている連続ミセル構造、すなわち、房状ミセル構造が一般的となった。しかし、単結晶中に折りたたみ構造が発見されてからは、折りたたみ構造が有力となった。ところが、すべての結晶性高分子がすべて折りたたみ構造をとるとは限らず、一部、房状ミセル構造をとると考えた方が妥当と思われる例もある。また、結晶生成条件によって、折りたたみ構造になったり、房状ミセル構造になったりする高分子もある。このように、条件によって構造が一部変化する例もあるが、現在では、ほとんどの高分子は折りたたみ構造をとっていると考えられている。

第三章 結晶性高分子の物理レオロジー

劣化に伴う物性変化を研究するためには、まず、劣化する前の物性、すなわち、物理レオロジーを検討しなければならない。そこで、本章では、これらの点について検討した。従来から、広く適用されてきた Ferry の時間温度換算則は短時間で広範囲の物性を検討できるので物性研究には最も大切な経験則である。しかし、それは無定形高分子を対象にしており、結晶性高分子には適用できないと考えられてきたが、最近、結晶性高分子でも結晶化度に温度補正をすれば、一部、適用可能であることが明らかになりつつあった。そこで、本章では、結晶化度

の温度依存性を詳細に検討し、各温度における結晶化度を正確に測定して、結晶化度に温度補正を行い、結晶性高分子への Ferry の時間温度換算則適用の可能性を検討した。その結果、ポリエチレンでは、時間と温度の換算により、広範囲の緩和時間スペクトルを描くことができたので、この場合、Ferry の時間温度換算則が成立することが明らかとなった。さらに、結晶化度は力学物性に最も大きな影響を与える因子なので、それが異なる2種類のポリエチレンを用いて、結晶化度の力学物性に与える効果を前述の緩和時間スペクトルを用いて検討し、結晶化度と弾性率の関係について言及した。その結果、ポリエチレンの結晶はナイロンやテフロンと違って、温度に強く依存することがわかり、また、結晶化度の増加とともに弾性率も増加するが、結晶化度が同じであっても、その分布状態が異なれば弾性率も異なることが明らかとなった。このように、結晶化度の他に、その結晶の分布状態が力学物性に大きな影響を与えていることを確認した。

第四章 結晶性高分子の劣化に伴う構造変化

結晶性高分子の化学レオロジーの観点から、劣化に伴う構造と物性の変化を定量的に検討する前に、劣化に伴う非常に複雑な構造変化を、可能ないろいろの測定手段に基づいて詳細に検討し、明らかにすることを試みた。研究方法として、赤外線吸収スペクトル (IR)、広角X線回折 (WAXS)、小角X線回折 (SAXS)、密度こう配管、ディラトメーター、示差走査熱量計、粘度計、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)、パルス核磁気共鳴 (Pulsed NMR) を採用した。その結果、劣化に伴ない、IRから、カルボニル基、メチル分岐度、さらに、結晶化度の増加、WAXS から、結晶化度の増加、密度こう配管から、密度と結晶化度の増加、示差走査熱量計から、結晶量の増加、粘度計から分子量の低下、GPC から、分子量の低下、分子量分布の狭化、さらに、分子鎖のランダム切断、Pulsed NMR から、分子構造の束縛化、複雑化を確認したが、SAXS からは明確な変化を確認できなかった。

第五章 結晶性高分子の化学レオロジー

第三章、第四章の結果に基づいて、結晶性高分子の化学レオロジーを検討した。本研究では、以前に、結晶性高分子の劣化では、応力緩和の挙動において、相対応力、すなわち、劣化試料の応力と未劣化試料の応力の比、 $f(t)/f(0)$ が劣化とともに著しく増加するという、無定形高分子では考えられないような特異な現象を発見していた。そこで、本章では、その現象を化学レオロジーの見地から詳細に検討し、さらに、化学レオロジーの結晶性高分子への応用に対する評価も検討した。

前述のような劣化に伴う相対応力の増加現象は結晶性高分子ならば必ず認められるので、本研究では、典型的な結晶性高分子であるポリエチレンを試料として、そのような相対応力の代わりに、より定量的な物性値である相対初期弾性率、 $E(t)/E(0)$ を用いて、そのような増加現

象を詳細に検討した。結晶性高分子の初期弾性率の理論については、Krigbaum らにより詳細に研究されているので、その理論に基づいて、劣化に伴う初期弾性率の変化に関する次のような3種類の化学レオロジー式を初めて理論的に誘導した。

$$\frac{E_0(t)}{E_0(0)} = \frac{\rho(t) \left[\frac{1}{5N_n(t)(1-\omega(t))^3} \times \frac{\beta_c'^2 \sinh^2 \beta_c'}{\sinh^2 \beta_c' - \beta_c'^2} + \frac{4}{5} \frac{\beta_c'}{N_n(t)^{1/2}(1-\omega(t))} \right]}{\rho(0) \left[\frac{1}{5N_n(0)(1-\omega(0))^3} \times \frac{\beta_c'^2 \sinh^2 \beta_c'}{\sinh^2 \beta_c' - \beta_c'^2} + \frac{4}{5} \frac{\beta_c'}{N_n(0)^{1/2}(1-\omega(0))} \right]} \quad (1)$$

ただし、 $\beta_c = L^{-1} [1/N_n(0)^{1/2}(1-\omega(0))]$

$\beta_c' = L^{-1} [1/N_n(t)^{1/2}(1-\omega(t))]$ である。

$$\frac{E_0(t)}{E_0(0)} = \frac{\rho(t)N_n(0)(1-\omega(0))^3\beta_c'^2}{\rho(0)N_n(t)(1-\omega(t))^3\beta_c^2} \quad (2)$$

$$\frac{E_0(t)}{E_0(0)} = \frac{\rho(t)N_n(0) \left\{ \frac{3}{5} \frac{1}{(1-\omega(t))^3} + \frac{12}{5} \frac{1}{(1-\omega(t))^2} \right\}}{\rho(0)N_n(t) \left\{ \frac{3}{5} \frac{1}{(1-\omega(0))^3} + \frac{12}{5} \frac{1}{(1-\omega(0))^2} \right\}} \quad (3)$$

ここで、 E_0 は初期弾性率、 t は劣化時間、 ρ は密度、 ω は結晶化度、 N_n は結晶間のセグメント数である。(1)式は結晶性高分子の無定形鎖を逆 Langevin 鎖と仮定することにより得られ、(2)式は低温で成立する(1)式の近似式であり、また、(3)式は結晶性高分子の無定形鎖を Gaussian 鎖と仮定した時に得られる。これらの理論曲線の劣化に伴う変化を 90°C における実験値とともに、図 1 に示した。このように、相対初期弾性率が劣化とともに増加することが理論的にも明らかとなった。また、実験値はこれらの式のうち、(3)式の Gaussian 近似式と一致する傾向にあった。このことは、90°C の測定温度では、分子鎖は Gaussian 鎖に近い状態にあることを示唆している。さらに、これらの理論曲線の増加は各式の検討により、劣化に伴って結晶化度が増加するためであることも明らかとなった。そこで、化学レオロジーという観点から初めて、劣化に伴う結晶量の増加の原因を理論的に考察した。原因として、次のような2つの因子が考えられる。1つは劣化により切断した分子鎖が結晶化することであり、他の1つは劣化しないで残っている分子鎖が結晶化することである。前者については、劣化後の試料の結晶化度 $\omega_1(t)$ は(4)式で示される。

$$\omega_1(t) = \omega(0) + \omega'(t) = 1 - (1 - \omega(0)) \times \frac{N(t)}{N(0)} \quad (4)$$

ここで、 $\nu(t)$ は t 時間の劣化後の単位体積当りの結晶間の無定形鎖数であり、 $\omega'(t)$ はこの場合の結晶化度の増加量である。この(4)式を実験値と最も良く一致した(3)式に代入して、(5)式を得ることができる。

$$\frac{E_0(t)}{E_0(0)} = \frac{\rho(t)N_n(0) \left\{ \frac{1}{(1-\omega(0))} \left(\frac{N(0)}{N(t)} \right)^3 + 4 \left(\frac{N(0)}{N(t)} \right)^2 \right\}}{\rho(0)N_n(t) \left\{ \frac{1}{(1-\omega(0))} + 4 \right\}} \quad (5)$$

この式から得られる相対初期弾性率の理論値は劣化とともに、やはり増加するが、その増加量は図1の実験値と比較して非常に小さかった。このことは、後者の場合、すなわち、劣化後も未劣化のままに残っている分子鎖が結晶化することがそのような弾性率増加の大きな因子になっていることを示唆している。ところで、劣化試料の結晶化度の増加は劣化分子鎖と未劣化分子鎖の結晶化が同時に生じることによると考えると、未劣化分子鎖のうちの結晶化する割合 P を計算することができる。ポリエチレンの放射線酸化劣化の結果を図2に示した。弾性率測定が可能な範囲の劣化では、未劣化分子鎖のうち、約1割ほどが新たな結晶化に関与していると理論的に求められた。さらに、このようにして得られた劣化した試料の結晶化度を実験値と良く一致する(3)式に代入して、分子鎖切断数 $q(t)$ を求める式を次のように誘導することができた。

$$q(t) = \frac{\left[3 + 12 \{1 - \omega(o)\} (1 - P) - \frac{E_o(t)}{E_o(o)} (1 - P)^3 \{ 3 + 12 \{1 - \omega(o)\} \} \right] N(o)}{12 \{1 - \omega(o)\} (1 - P) - 3 \frac{E_o(t)}{E_o(o)} (1 - P)^3 \{ 3 + 12 \{1 - \omega(o)\} \}} \quad (6)$$

すなわち、相対初期弾性率 $E(t)/E(o)$ を実測し、これを(6)式に代入することにより、直接に、単位体積当りの分子鎖切断数 $q(t)$ を求めることができるので、結晶性高分子でも、無定形高分子と同じように、化学レオロジー的研究が可能であることが明らかとなった。

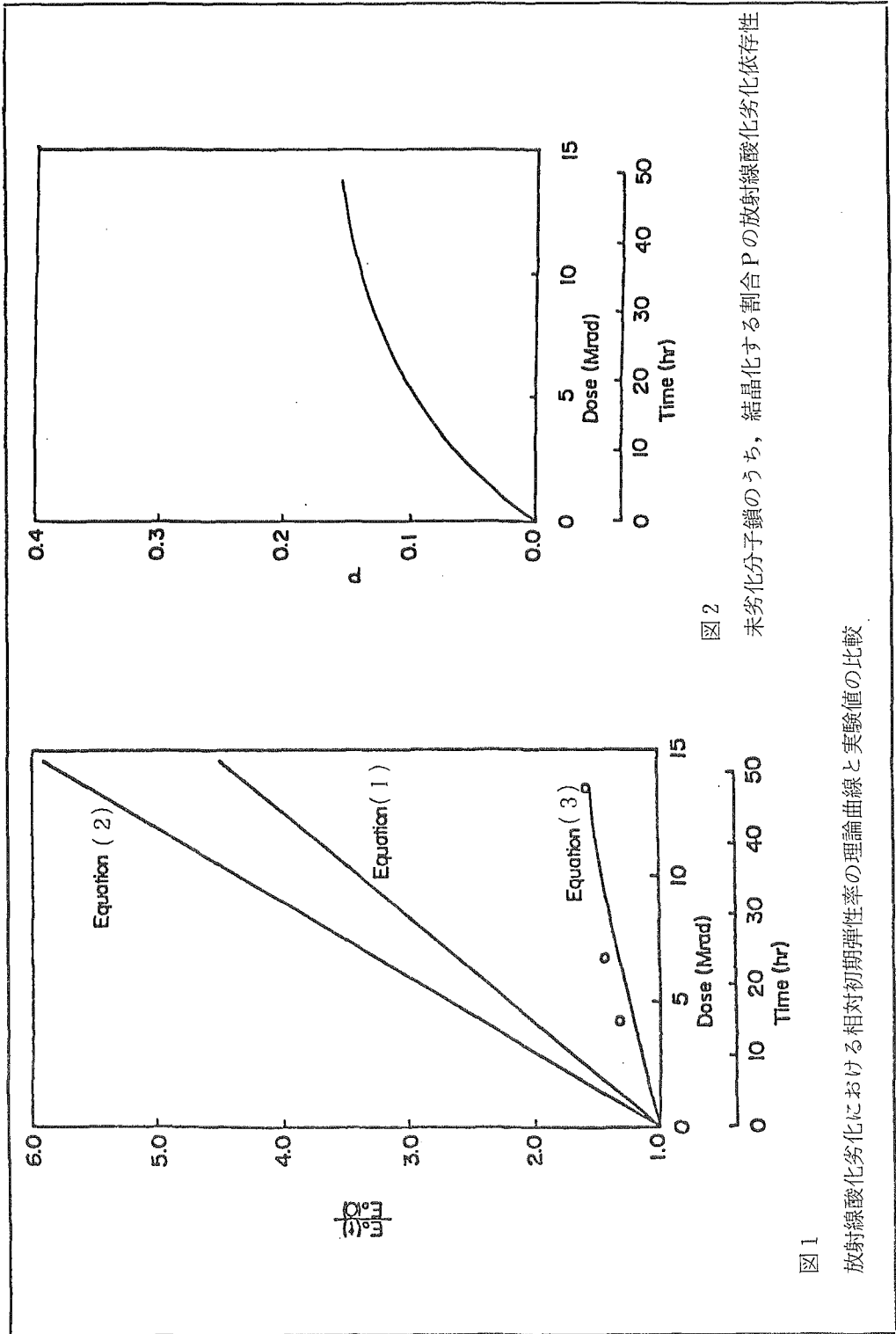


図 2

未劣化分子鎖のうち、結晶化する割合 P の放射線酸化劣化依存性

図 1

放射線酸化劣化における相対初期弾性率の理論曲線と実験値の比較

論文審査の結果の要旨

特殊な物性の変化の測定により、化学変化（または劣化）を行ないつつある高分子構造の変化状況を分子レベルに基づき、定量的に評価する研究方法は化学レオロジーと呼ばれ、既存の諸種の分析機器では追究不可能な構造探究に卓効を奏して今日に至っている。

しかしながら今まで使用されてきた対象の高分子は、すべて無定形高分子であり、熱力学的統計方法にもとづき比較的解析が容易であったので、著者は本化学レオロジーの方法を未だ、だれも研究対象として用いていない結晶性高分子という複雑な物質に対して適用した。

劣化に伴う構造と物性の変化を定量的に検討するさい他のアプローチ手段として、赤外線吸収スペクトル、広角X線回折、小角X線回折、密度こう配管、ディラトメーター、示差走査熱量計、粘度計、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、パルス核磁気共鳴法などを採用した。その結果、劣化に伴ない IR から、カルボニル基、メチル分岐度、さらに結晶化度の増加、WAXS から、結晶化度の増加、密度こう配管からは密度と結晶化度の増加との関係、粘度計からは分子量の低下、GPC からは分子量の低下、分子量分布の変化、さらに分子鎖のランダム切断、パルス NMR からは分子構造の束縛化、複雑化を確認したが、SAXS からは明確な変化が確認できなかった。本研究では典型的な結晶性高分子であるポリエチレンを試料として、相対初期弾性率 $E_0(t)/E_0(0)$ を測定した。この場合試料中の結晶部分の配向化、無定形部分の結晶化を防ぐため、測定時間は 5 秒以内の延伸として測定した。その結果、劣化に伴う初期弾性率の変化として 3 種類の化学レオロジー的な式を理論的に誘導した。最初の式は結晶性高分子中の無定形鎖を逆 Langevin 鎖と仮定することにより得られ、次の式は最初の式が低温で成立する場合の近似式であり、3 番目の式は結晶性高分子の無定形鎖を Gaussian 鎖と仮定した時に得られる。これらの理論曲線を、90°Cにおける実際の劣化によって得られる実験値と比較検討した所、3 番目の Gaussian 近似式ともっとも一致する傾向にあることを確認した。また、一般的に非晶性高分子の化学劣化による相対応力値がすべて減衰低下しているのに反し、結晶性高分子のそれは、すべて一様に上昇傾向にあることの理由も、理論式より確認された。分子レベルから考察した場合この理由は、劣化に伴う結晶量の増加にあると考えられ、次の 2 つの因子、1 つは劣化により切断した分子鎖が結晶化すること、他の 1 つは未劣化で残存している分子鎖が結晶化することを考慮に入れた場合の理論式とよく一致する実験結果を得た。

よって吉成 誠提出の論文は、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、理学博士の学位論文として合格と認める。