

# 論文内容要旨 (英文)

平成 22 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学 専攻 講座

氏 名 趙 雲峰



論 文 題 目    Structural Formation under Polymer Processing Relevant Conditions  
(高分子成形加工プロセスに近い条件下での構造形成)

Semi-crystalline polymers are now a widespread class of basic materials with a variety of applications. The internal characteristics of polymers such as mechanical and optical properties are strongly affected by the degree of crystallinity (e.g., the crystalline component imparts strength, whereas the amorphous component imparts flexibility). The processing procedures such as extrusion, injection, and fiber spinning are necessary during the fabrication of polymer products, which have a dramatic impact on final morphology and properties. Different from the spherulitic morphology, in which there is a 3D random growth of folded chain crystals (FCCs), when polymers are subjected to external fields such as shear and elongation, hierarchically the subnano- to microscale crystalline structures demonstrate a distinct scenario. Nucleation as well as crystal growth is enhanced in flow-induced crystallization (FIC), as reported in numerous studies since the 1960s. The morphology alters that of the well-known “shish-kebabs”, which are composed of the highly extended long filament (shish) as a backbone on which disk-like fold chain lamellae (kebab) grow epitaxially. However, the nature of shish-kebabs, especially the structural formation in a very early stage of flow-induced crystallization, has not been well-understood because of its nonequilibrium property.

Recently, with advanced characterization techniques such as time-resolved rheo-X-ray/neutron scattering, several authors have obtained some new insights into flow-induced precursors (FIPs), which could be a key to clarify the molecular origin of shish-kebabs. Our previous works demonstrated flow-induced macroscale precursors in isotactic polystyrene (iPS) at temperatures above the nominal melting temperature after applying a short-term shear flow. These macro-FIPs had a very long lifetime (primarily dependent on temperature, flow, molecular weight, etc.), although initially they dissolved partially after cessation of flow. However, the nature of these precursors from the nano- to microscale was still unclear despite considerable efforts.

Moreover, the structural formation (i.e., FIPs) during and immediately after shearing has been less studied because of the fast dynamics of FIPs, which necessitates high time resolution for precise in situ observations. In this thesis, we performed a series of measurements involving high spatial resolution with a high-speed polarized microscope and synchrotron X-ray scattering with a fast imaging detector to probe the formation process of FIPs during and immediately after shearing.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成25年8月5日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 ..... 伊藤 浩志 .....

副査 ..... 森 秀晴 .....

副査 ..... 杉本 昌隆 .....

副査 ..... 松葉 豪 .....

副査 ..... .....

副査 ..... .....



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 ..... 有機材料工学 .....

氏 名 ..... 趙 雲峰 .....

2. 論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記する。)

..... Structural Formation under Polymer Processing Relevant Conditions .....

..... (高分子成形加工プロセスに近い条件下での構造形成) .....

3. 審査年月日

論文審査 ..... 平成25年7月23日 ~ 平成25年8月2日

論文公聴会 ..... 平成25年8月2日

場所 ..... 工学部 中示範C教室 .....

最終試験 ..... 平成25年8月2日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入する。)

(1) 学位論文審査 ..... 合格 .....

(2) 最終試験 ..... 合格 .....

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

## 別 紙

専 攻 名	有機材料工学	氏 名	趙 雲峰
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、結晶性高分子材料の成形加工に近い条件において、せん断流動を印加している過程およびせん断停止直後の高次構造形成プロセスを‘可視化’（直接観察）することに成功した内容である。全7章から構成され、各章の概要は以下のとおりである。</p> <p>第1章では、本研究の背景として結晶性高分子材料の成形加工プロセスにおいて、高分子結晶化、特に高分子流動結晶化の重要性、この分野に関する研究動向を述べ、本研究の目的に言及している。</p> <p>第2章では、流動結晶化で観測される高次構造（配向結晶）と高分子の粘弾性、特に緩和時間との相関について調べた内容である。せん断速度が最長緩和時間の逆数より大きい場合は高分子鎖が配向し、ラメラが積層したモルフォロジー（ケバブ構造）が観測される。せん断速度がラウス時間の逆数より大きい場合は絡み合い点間のセグメントが完全に伸びきり、伸長鎖結晶（シシ構造）が観測される。ただ、緩和時間は高次構造の形成をコントロールする唯一のパラメーターではない。</p> <p>第3章では、偏光顕微鏡を用いて高分子の通常の融点以上で形成した流動誘起高次構造（前駆体構造）のマクロな特性について調べた内容である。アイソタクチックポリスチレン（iPS）の流動誘起前駆体構造は融点（223℃）から平衡融点（289℃）までの広い温度範囲で形成し、270℃以下では長時間（&gt;24 時間）に存在することができる。せん断流動停止直後は長さや直径が急激に変化する「速い緩和」およびほぼ変化せず「遅い緩和」が観測された。</p> <p>第4章では、時分割2次元赤外分光器（BL-43IR, SPring-8）を利用し、流動誘起前駆体の内部構造（コンホメーション）を調べた内容である。iPS前駆体の大きさやらせんコンホメーションが多く存在している部分の大きさがほぼ一致しており、前駆体構造はらせんコンホメーションからなっていると示唆される。また昇温すると前駆体構造が融解すると同時にらせんコンホメーションも消えることがわかった。</p> <p>第5章では、高速偏光顕微鏡および小角/広角X線散乱同時測定を利用し、広い空間スケールでの高次構造形成プロセスの直接観察を行った。せん断流動印加中には流動方向に並び幾つもの前駆体構造が形成した。せん断流動停止後の前駆体構造のダイナミクスについては結晶（固化）と緩和（溶融）二つの挙動が存在していた。しかし、WAXSでは結晶ピークが見られなかった。前駆体構造は形成の初期段階において結晶が含まれていない（あるいは結晶の量はわずかである）と推察される。</p> <p>第6章では、相溶性高分子ブレンド系において、「流動誘起液液相分離」は発生するかどうかを確認した。せん断粘度、応力が線形から非線形領域への転移の温度依存性が観測されなかった。せん断流動を転移点の前に停止し、結晶化すると、一つの融点を示したが、それに対して転移後は二つの融点が現れた。ブレンド系の中の成分がせん断流動によって分離し、結晶化は二相でそれぞれ進行した。</p> <p>第7章では、本論文の総括である。従来、不可能であった流動中高次構造形成プロセスの直接観察は本研究によって、確実に成功したと結論付けている。</p> <p>本研究の成果は、7 報の学術論文（英文 6 報）としてまとめられており、既に掲載されている。国際学会では 12 件の発表を行っている。国内学会発表では 10 件の発表を行い、成果公表についても十分満足できるものである。</p> <p>以上を総合的に判断し、本論文に関する研究およびその成果は、博士（工学）学位論文の研究としての水準を満足しているため、合格と認定する。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は、学位論文を中心とした 60 分の口頭発表、ならびに 30 分の質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分にあり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。</p>			