

論文内容要旨 (和文)

平成27 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学 専攻 機能高分子 分野

氏 名 LI KUN



論 文 題 目 Structure Evolution of Polymers in Shear Flow

(せん断流動中の高分子の構造発展)

高分子材料は、成形性の良さと機械特性の制御のしやすさから、日常品への利用からバイオへの応用、電池などへの利用、有機デバイス、有機ディスプレイへの応用など幅広く用いられている。当然、その物理的、機械的な特性の制御については、高分子の「内部構造」が非常に大きな影響を及ぼしている。当然のことながら、高分子の結晶の制御は非常に重要であるのは言うまでもない。高分子の結晶化、結晶成長プロセスについては、温度変化（静置場）だけではなく、種々の流動や延伸などの物理的な変化を伴いながら起こるため、その挙動は非常に複雑である。工業的な観点、特に高分子成形加工の観点から見たとき、流動、延伸などの変化と定量的に捉えることは非常に重要であると考えている。

これまで、流動中における高分子の結晶化の研究は数多く行われてきた。その中でも1960年代に発見された「シシケバブ構造」は繊維構造の一つとして注目を浴びている。シシケバブ構造は、延伸した鎖からなるシシ構造とシシ構造からエピタキシャル的に成長したラメラ結晶からなるケバブ構造から形成されている。なかでも、シシ構造は高強度、高弾性率材料の分子論的な起源として考えられており、その構造形成プロセスは多くの研究がなされている。しかしながら、その構造形成プロセスが非常に複雑であることから、これまでの多くの研究は比較的制御された短い鎖、直鎖状の高分子での研究が多い。さらには、高分子量成分の影響を評価した論文もあるが、絡み合いがない、もしくは非常に少ない系での流動結晶化、そのモルフォロジーの評価が中心となっている。一方で、実際に利用されている高分子は、側鎖分岐を多く持つ高分子であったり、非常に分子量が大きい高分子であったりするため、分子鎖同士の絡み合いの影響は非常に大きく、流動挙動は複雑である。そのような高分子における流動に対する影響、高次構造、モルフォロジーに対する影響はほぼなされていない。

そこで、本研究では、実際の高分子に近い材料での流動挙動及び結晶モルフォロジーの解明を目的にした。なかでも、融点と流動挙動が同時に制御可能な線型低密度ポリエチレン (Linear low density polyethylene, LLDPE) と分子量分布が非常に狭いが分子量が高いポリエチレンオキサイド (Poly (ethylene oxide), PEO) を用い実験を行った。測定手法としては、研究室で開発した高速度カメラを備えた光学顕微鏡にてミクロンスケールの構造を評価した。さらに、ナノメートルスケールでの構造形成プロセスを評価するために高エネルギー加速器研究機構 (KEK)、放射光研究実験施設 (PF) やSPring-8 を利用した小角・広角同時X線散乱測定を利用して解析を行った。それぞれの結果について、以下のようにまとめた。なお、本博士論文は全6章から構成されている。

第1章では、高分子の結晶成長プロセスにおける基礎理論や流動時に観測される配向構造についての紹介を行った。

第2章では、LLDPEの流動結晶化プロセスを精密に測定した。特に、緩和時間とゼロせん断速度に着目し、配向構造の時間変化および配向構造の成長プロセスについて議論した。せん断中に観測される配向構造は結晶の融点以上でも観測されることがわかり、配向構造の内部に結晶構造が含まれているとは必ずしも言えないことを示した。また、この配向構造は分子鎖同士の絡み合いと緩和プロセスに依存して成長した。

第3章では、分子量の異なったPEO試料を用いて、平衡融点より十分に高い温度でせん断を印加したときの結晶モルフォロジーの変化を評価した。配向したラメラ構造は、せん断印加方向に平行に並ぶのではなく、せん断方向にある特定の角度（配向角）について傾いて配向することを示した。この配向構造について、ゴム弾性理論からモデルを構築し、配向角について理論的な考察を行った。

第4章では、PEOを用いて平衡融点より十分に高い温度における高分子鎖同士の絡み合いの変形プロセスを小角X線散乱を用いて評価した。ラメラの変形プロセスを評価するとともに、結晶厚、非晶厚を評価した。その結果、せん断速度もしくはひずみ量との間に非常に強い相関を持つことを示した。

第5章では、同じくPEOを用いて、結晶成長プロセスの温度依存性について評価した。配向角と結晶厚、非晶厚はそれぞれ平衡融点の約30℃下で結晶化させると最大値を取ることを示した。これは、結晶核生成速度に強く依存していることを明らかにした。

第6章は、これらのことをまとめせん断流動を印加した際の結晶成長プロセスについてまとめたものである。

論文内容要旨 (英文)

平成 27 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 機械高分子分野

氏 名 LI KUN



論 文 題 目 Structure Evolution of Polymers in Shear Flow

Since the first shish-kebab structure was observed in 1965, plenty of studies substantiated the shish structure as the morphology of the long extended chains played an irreplaceable role in flow induced crystallization (FIC). Unfortunately, the mechanism for the formation of the shish structure or precursors is still unclear, especially at a high long chain concentration. Therefore, the objects of this thesis are to figure out the appropriate parameters associated with the formation of linear low-density polyethylene (LLDPE) precursors in a micrometer scale and to investigate the structure evolution of the unary poly(ethylene oxide) (PEO) with a high molecular weight in shear flow. The works in this thesis are described as follows.

In chapter 1, an overview of nucleation and crystal growth, overall kinetics of crystallization, progress in FIC and motivations of this thesis were introduced.

In chapter 2, the relationship between the crystallization and morphology of LLDPE in shear flow are investigated based on the relaxation time and zero shear viscosity. It was found that precursors were unnecessary to possess crystalline structures at relatively high temperatures and that the precursor formation underwent the entanglement and relaxation

stages.

In chapter 3 and 4, effects of the shear temperature and rate-controlled entanglement network deformation on the PEO structure evolution were investigated by *in-situ* SAXS measurements. It was found that the deviation angle increased with an increase in the shear temperature and rate. A shear temperature-controlled model was proposed based on $S_N = (\frac{3}{4}Z - 1)[2S_1 - k(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)]$ where S_N reflecting the deviation angle was a function of the number of entanglements (Z) determined by the shear temperature. Similarly, a shear rate-controlled model was proposed based on $\Delta S = -\frac{1}{2}Nk(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3)$ where ΔS was a function of the extension ratio λ . The curve of $-\Delta S/Nk$ matched the variation of the deviation angle well.

In chapter 5, effects of the crystallization temperature-controlled entanglement network deformation on the PEO structure evolution were also investigated. It was found that the deviation angle increased with a decrease in the crystallization temperature, which showed a same tendency to the nucleation rate expressed as

$$v_{\text{nuc}}/Ck = T_i \Delta H_f \left(1 - \frac{T_i}{T_m^0}\right) \exp\left(-\frac{2.07 \times 10^3}{51.6 + T_i - T_g}\right) \exp\left[-\frac{1.184 \times 10^{-17} T_m^{02}}{k \rho^2 T_i \Delta H_f^2 (T_m^0 - T_i)^2}\right].$$

In chapter 6, the conclusions of chapter 2, 3 and 4 were summarized.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成31年 2月 7日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 松葉 豪

副査 伊藤 浩志

副査 高橋 辰宏

副査 宮 瑾

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

論文申請者	有機材料工学専攻・機能高分子分野 氏名 LI, Kun		
論文題目	Structure Evolution of Polymers in Shear Flow (せん断流動中の高分子の構造発展)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成31年 1月23日～ 平成31年 1月31日
論文公聴会	平成31年 1月31日	場所	工学部5号館 302教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成31年 1月31日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文合計6章で構成され、せん断流動中の高分子の構造発展について研究をしたものである。高分子は種々の成形加工プロセスを経て実際の製品に用いられる。高分子の流動中に結晶化させた場合に観測される延伸した鎖とラメラ構造からなる「シケバブ構造」の構造発展について詳細に研究したものである。特に多くの絡み合いからなる系に着目し、実験的な観点からせん断時における構造発展について明らかにしたものである。第1章はIntroductionとして、本研究の着想に至った背景について述べている。第2章では、粘弾性や結晶成長プロセスに大きな影響を及ぼす側鎖の効果を明らかにするために分岐度を変化させた線形低密度ポリエチレンでのせん断流動時の結晶構造発展を評価し、粘弾性と結晶構造の相関を明らかにした。第3章から第5章では多くの絡み合いを持つ高い分子量のポリエチレンオキサイドのせん断流動時における結晶構造発展を、せん断温度、せん断速度、結晶化温度の観点から評価した。これまでは絡み合いが非常に多く、結晶構造発展が複雑であり、評価手法がなかったが、同君は放射光小角X線散乱乱プロファイルから、「Deviation Angle (DA)」を新たなパラメータとして定義し、緩和時間、結晶構造発展の相関を評価することに成功した。このような複雑な分子鎖の絡み合いを持つ系において、結晶構造を評価した例はこれまでになく全く新しい成果である。第6章は総論として、本論文に記載されていることをまとめた。

本論文は、これまで明らかにされていなかった非常に絡み合いの多い系におけるせん断流動時における結晶構造発展を新たなパラメータを定義することで明らかにしたことは特筆すべき事項である。さらに、これらのテーマを自分自身で探索し結果を論文にまとめた。また、2章に記載されていることおよび3章の一部については、すでに学術論文(英語1報, 日本語1報)で公表されており、その他の3章の残り、および4章, 5章についても現在投稿中もしくは投稿準備中である。さらに、同君は公聴会を通して、高分子の基礎知識に裏付けられた、十分にレベルの高い議論を行うことができた。これらのことから、学位論文として本学の審査基準を十分に満足していると考えた。

以上のことから、山形大学博士を取得するにふさわしい能力を備えていると考え、合格と判定した。

また、本論文は研究倫理または利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、公聴会終了後30分にわたり開催した。口頭にて、高分子についての基礎知識、構造解析技術、特に放射光X線小角散乱法や顕微鏡についての知識、さらに高分子の結晶化、特に流動場における結晶構造発展についての知識について試験を実施した。また、学位論文の内容についての説明について評価した。これらのことを通して、同君は、本学博士を取得するのに十分な経験と知識を得ており、博士学位を授与するに十分な能力を取得していることを確認した。以上のことから、Li Kun君の最終試験について、合格と判定した。