

## 放射光X線散乱による種々の力学的変形下での高分子固体の階層構造変化に関する研究

野崎, 修平

<https://doi.org/10.15017/1931873>

---

出版情報：九州大学, 2017, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：

氏 名 : 野 崎 修 平

論 文 名 : 放射光 X 線散乱による種々の力学的変形下での高分子固体の  
階層構造変化に関する研究

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

高分子材料は、結晶構造やラメラ構造、マイクロ相分離構造、球晶構造といったサブナノメートルから数百マイクロメートルの幅広いオーダーの階層構造を形成する。そのため、高分子材料の力学物性を評価する上では、これら階層構造を考慮する必要がある。これまでに、熱可塑性エラストマーの一つで、マイクロ相分離構造を形成するポリウレタンエラストマー(PUE)において、原料の組み合わせ方や熱処理条件等を検討することで、マイクロ相分離構造を制御し、その構造と力学物性の関係の解明が試みられている。さらに、放射光施設の利用により PUE の使用環境を考慮した様々な力学的変形下での階層構造評価が行われてきた。また、結晶構造やラメラ構造、球晶構造といった階層構造を形成する結晶性高分子においても、マイクロビーム放射光 X 線を用いて、局所的な構造解析が精力的に行われてきた。

しかしながら、PUE は、未だに要求される力学物性がある。例えば、無黄変性で優れた力学物性値や、より低い弾性率などが挙げられる。そのため、これら要求される力学物性の発現と、さらに力学物性の向上ための知見を得るために、様々な力学的変形下での階層構造を評価する必要がある。また、結晶性高分子においても、局所的な構造評価だけでなく、局所的な力学物性の評価も強く望まれている。そこで、本論文では、PUE の未だに要求される力学物性を発現し、その力学物性と分子鎖凝集構造の関係を解明すること、放射光 X 線散乱/回折法に基づいて、PUE の一軸伸長下の階層構造変化の評価、PUE および孤立した球晶を有する結晶性高分子に周期的な応力印加下での放射光 X 線散乱/回折法を行い PUE のバルクや結晶性高分子の球晶内外のバルクの力学物性評価することを目的とした。

第1章では、本研究の背景、目的および構成について解説した。

第2章では、2級水酸基を有するエステル系ポリオールを用いて PUE を合成し、その階層構造をフーリエ変換赤外分光(FT-IR)法、示差走査熱量(DSC)測定および放射光小角 X 線散乱(SAXS)測定、力学物性を動的粘弾性測定および引張試験に基づいて評価した。2級水酸基を有するエステル系ポリオールを用いた PUE は、1級水酸基のみを有するエステル系ポリオールを用いた PUE と比較して、プレポリマーを合成する際に未反応の水酸基が多く残存した。それによって、PUE 中でダングリング鎖が存在し、ネットワーク構造の形成が不完全であり、相分離度は低下した。その結果、より柔軟な PUE を創製することが可能であることを見出した。

第3章では、対称構造を有する脂環族イソシアネートである 1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(1,4-H<sub>6</sub>XDI)を用いた PUE を合成し、その階層構造を FT-IR、DSC、放射光広角 X 線回折(WAXD)/SAXS 測定および原子間力顕微鏡観察、力学物性を動的粘弾性測定および引張試験に基づいて評価した。1,4-H<sub>6</sub>XDI を用いることで、従来用いられている対称構造を有する芳香族イソシ

アネートの PUE よりもハードセグメント鎖同士が強固な水素結合を介して結晶化し、相分離度が高くなり、結果として優れた物性を有し、無黄変性の PUE を創製することが可能であることを見出した。

第4章では、第3章で調製した PUE において、イソシアネートの化学構造や物理架橋と化学架橋の割合が PUE の伸長過程の階層構造変化におよぼす影響を放射光 SAXS/WAXD 同時測定に基づいて評価した。1,4-H<sub>6</sub>XDI を用いた PUE において、物理架橋のみだと伸長によりドメインの破壊が生じやすいが、化学架橋を導入することで、ハードセグメントドメインが適度に分断され、伸長に伴うドメインの破壊が起こりにくいことが明らかとなった。また、化学架橋によって、ソフトセグメント鎖の自由度が抑制されることで、応力-ひずみ曲線において、ひずみの増加に伴い応力が立ち上がることが明らかになった。また、ハードセグメント鎖が凝集しやすいと、伸長に伴い、ハードセグメント鎖の組み換えが起こり易いことを明らかにした。

第5章では、第3章で調製した PUE と球晶構造を有するアイソタクチックポリプロピレン(*i*PP) に周期的なひずみを印加している過程で放射光 SAXS/WAXD 測定を行った。周期的な応力印加過程での PUE のマイクロ相分離構造のハードセグメントドメイン間の変化および *i*PP フィルムの結晶格子の変化から応答ひずみを算出し、粘弾性関数を評価する手法を確立した。また、マイクロビーム X 線を用いることで、結晶性高分子が形成する球晶内外の粘弾性関数を算出し、球晶内の貯蔵弾性率は、球晶外と比較して、高い値を示すことを明らかとした。

第6章では、本論文で得られた知見を総括した。