

## 異種相界面における高分子の階層構造に関する研究

内田, 公典

<https://hdl.handle.net/2324/6787571>

---

出版情報：九州大学, 2022, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 内田 公典

論 文 名 : 異種相界面における高分子の階層構造に関する研究

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

高分子材料は物性向上や新たな機能発現を目的として多くの場合、無機フィラーとの複合化や異種ポリマーアロイとして用いられる。更なる物性の向上や新たな機能への要求に応じていくには経験則のみでは不十分であり、異種材料界面の現象を理解し、得られた知見を元に成形条件の最適化や高分子の一次構造の設計に反映することが期待される。高分子の特徴として、球晶から結晶格子まで幅広い階層構造を形成し、それらが物性と深く影響しあっている点が挙げられる。これは界面においても同様である。界面の階層構造を制御する成形条件は確立されておらず、ポリマー設計にいたっては一次構造と界面での吸着形態の相関も未だ明らかになっていない。そのため、吸着分子鎖から結晶高次構造まで、界面における様々なサイズ領域の構造を明らかにし、その構造制御因子を明らかにしていく必要がある。しかしながら、界面選択的な分析手法は限られ、この幅広いサイズ領域の階層構造を理解するためには複数の分析手法を用いて相補的に解析を行う必要がある。

本研究では、界面における高分子鎖の局所コンフォメーションから結晶高次構造にいたる幅広いサイズ領域の界面構造の評価手法の確立、また、それらを用いて、界面構造の制御法確立につながる有用な知見を得ることを目的とした。

第 1 章では、本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章では、成形条件が成型物表面の構造と物性へおよぼす影響について調べた。アイソタクチックポリプロピレン(iPP)シートの延伸により濡れ性の低下が観測された。延伸時の結晶構造および表面形態変化について放射光 X 線を用いたその場観察と周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)観察を検討した。X 線散乱測定から、応力ひずみ曲線の降伏点を越えたあたりから延伸方向に分子鎖軸が平行になるようにラメラが配向する様子が確認された。未延伸 iPP シートには、結晶化度の低い表面層が存在し、延伸を行うと延伸方向に沿ってフィブリル状の構造が確認された。フィブリル構造の表面を FM-AFM 観察すると iPP の結晶格子構造が確認され、メチル基が表面に向かって突き出し配向している様子も観察された。これに伴い、表面の濡れ特性も変化した。

第 3 章では、固体界面における iPP の結晶化挙動について調査するために、基板上に作製した薄膜の構造解析を行った。種々の顕微鏡観察および斜入射広角 X 線回折(GIWAXD)測定の結果、薄膜表面には flat on 配向した親ラメラと、そこからおよそ直交した方向に成長した子ラメラによるクロスハッチ構造が観察された。断面について透過電子顕微鏡(TEM)観察を行ったところ、基板界面から表面まで連続的なクロスハッチ構造が確認された。熱力学的考察から、基板界面から表面に向かって結晶化が進行するとともに、子ラメラが膜厚方向に結晶化を促進したと考えられる。基板界面で flat on 配向したラメラを形成することで、界面からバルクに向かって効率的に結晶成長させるための知見が得られた。

第 4 章では、エチレン・プロピレン・ジエン(EPDM)ゴムのフィラー界面における局所コンフォメ

ーションと昇温にともなう構造変化について検討した。和周波発生(SFG)分光測定を行った結果、石英界面でメチル基およびメチレン基に起因する SFG ピークが確認され、室温ではメチル基のピーク強度がメチレン基を上回っていた。昇温を行うと、これらピーク強度の関係が逆転し、局所コンフォメーションが変化したことが分かる。分子動力学(MD)シミュレーションにより密度の温度依存性から求めた界面領域のガラス転移温度( $T_g$ )を定義し、バルクに比べ、高温側にシフトすることを示した。この温度を超えると、基板表面のエチレンユニットのトランス配座の割合が減少することがわかった。一方、プロピレンユニットにおけるトランス構造の割合の温度変化は、エチレンユニットのそれよりも顕著でなく、 $T_g$ 前後の局所コンフォメーション変化にはエチレンユニットの寄与が大きいことが分かった。モノマーユニットの種類により昇温時の形態緩和への寄与が異なることが分かり、エチレン含量やその交互共重合性といった因子で界面吸着分子鎖の形態やダイナミクスを制御することの可能性を示した。

第5章では、ポリスチレンとポリメタクリル酸メチルのブロック共重合体(PS-*b*-PMMA)ならびにブレンドを用い、PMMA 界面における PS 鎖の局所コンフォメーションを比較検討した。SFG 分光測定の結果、相分離界面における PS 鎖は PS-*b*-PMMA の場合配向し、ブレンドの場合ランダムであった。MD シミュレーションの結果、ブロック共重合体界面では異種ブロック鎖をつなぐ化学結合点の近傍でブロック鎖が折りたたまれていることも分かった。ブロック鎖は異種セグメントの接触を避ける一方、形態エントロピー増大させるため界面法線方向に伸長することが知られている。幾何学的形状を考慮すると、結合点付近には空間が生じ、これら結合点が位置する界面領域では、セグメントの密度の減少が生じてしまう。これを解消するため、結合点近傍のブロック鎖は界面内方向に配向し、折りたたみ構造を形成すると考察した。

第6章では、第2章、第3章、第4章および第5章の結果を述べ、総括した。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。  
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」  
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。