

氏 名	つぼい ともや <b>坪井 智也</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 652 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学 位 论 文 題 目	<b>Promotion of Polymer Crystallization and Phase Control of Polymer Crystal by Using Nucleating Agents</b> (結晶核剤による高分子結晶化の促進および高分子の結晶形の制御)
審 査 委 員	(主査)教授 伊藤 孝 教授 秋山隆一 教授 猿山靖夫

### 論文内容の要旨

現代社会において高分子は欠かせない素材であり、その中でも結晶性高分子は広く用いられている。結晶性高分子の結晶化速度は、製品の成形サイクル・コスト・力学物性に強く影響するため重要な物性である。高分子の結晶化を促進させるためには結晶核剤が有効であることが知られているが、どのような化合物が結晶核剤として用いることができるかはまだ明確に分かっておらず、結晶核剤の研究には学術的にも産業的にも大きな意義がある。また、結晶性高分子の中には複数の結晶形を有するものが存在するが、結晶核剤の使用によって生成する結晶形を制御できる場合がある。例えばポリプロピレンにおいては、通常溶融状態から発生する結晶は  $\alpha$  晶であるが、キナクリドンなどの結晶核剤を用いることで、選択的に  $\beta$  結晶を発生させることができる。生成する結晶形が異なると、その物性も変化するため、結晶核剤による高分子の結晶形の制御は重要な課題である。そこで、我々は結晶核剤を用いた結晶性高分子の結晶化速度向上および結晶形の制御について研究を行った。

第 1 章では高分子用の結晶核剤（主にポリプロピレン用の結晶核剤）の歴史と、本研究の背景、概要を紹介した。

第 2 章では、ポリ乳酸（PLA）に対して結晶核剤フェニルホスホン酸亜鉛（ZPP）、可塑剤コハク酸トリエチレングリコールメチルエーテルを加えた高分子複合体を作製し、その物性・成形性の向上について研究した。これらの添加剤を用いることによって、PLA の結晶化を促進させ、射出成形の成形サイクルを向上することができた。また、フィラーとして結晶セルロースおよび非晶セルロースを添加し、力学物性の向上を試みた。なお、広角 X 線回折の測定結果から、この系では、結晶核剤や可塑剤およびセルロースフィラーは、PLA の結晶構造には影響を及ぼしていないことが確認された。検討の結果、結晶セルロースを添加した改質 PLA では、曲げ強度・弾性率は向上したものの、曲げ破断歪みに大きな低下が見られた。一方、非晶セルロースと改質 PLA 樹脂を複合化することで高い曲げ強度・高い弾性率と高い曲げ破断歪みを両立した改質 PLA を創製することができた。断面の SEM 観察、AFM 観察の結果、非晶化セルロースをフィラーとして用

いた場合には、PLA/セルロースの界面密着性が高くなっていることが分かった。これが、非晶セルロースを添加した改質 PLAにおいて高い物性が得られた理由だと考えられる。

第3章では、極性を有する結晶性高分子として、電気陰性度の高いフッ素を含有するポリフッ化ビニリデン(PVDF)を選び、第2章と同様に結晶核剤としてZPPの添加を行った。PVDFに対してもZPPは有効な結晶核剤として働く。異なる割合のZPPを添加したPVDFの等温での結晶化過程を光学顕微鏡によって観察し、ZPPの量が増えることでPVDFの球晶の数が顕著に増加し、球晶のサイズが小さくなることを見出した。また熱分析によって、結晶核剤の添加で溶融状態からの結晶化温度が上昇することを確認した。また、広角X線回折の観測から、この結晶核剤の高分子結晶促進メカニズムがエピタキシーによるものであることを示唆する結果を得た。

第4章では結晶性高分子として、二重結合を有するトランス-1,4-ポリイソプレン(TPI)を用い、結晶核剤として $\alpha$ -銅フタロシアニン( $\alpha$ -CuPc)および $\beta$ -銅フタロシアニン( $\beta$ -CuPc)を添加し、検討を行った。トランス-1,4-ポリイソプレンには、融点の高いHMF、融点の低いLMFの二つの結晶形が存在する。まず、 $\alpha$ -CuPcおよび $\beta$ -CuPcの粉末を添加したTPIの溶融状態からの結晶化の様子を観察したところ、結晶核剤の界面からTPIの結晶が生成することが確認された。また、熱分析、広角X線回折の測定結果から、結晶核剤を加えない系では冷却時に主にHMFが生成していたのに対し、結晶核剤を加えた系では、主にLMFが優先的に生成した。LMFの結晶化の促進効果は、 $\alpha$ -CuPcに比べて $\beta$ -CuPcの方が大きかった。この結果は、結晶核剤である $\alpha$ -CuPcおよび $\beta$ -CuPcが選択的にLMFの生成を促進していると考えられ、興味深い現象である。

第5章では、本研究の結論と今後の展開を述べている。

以上のように本研究は、高分子・結晶核剤の複合体について検討、考察し、PLAの成形サイクル・物性の向上を行い、PVDFにZPPが核剤として有効に働くことをはじめて示し、またTPIのLMFに対してCuPcが選択的に働くことをはじめて示したものである。

## 論文審査の結果の要旨

高分子の結晶化を促進させるためには結晶核剤が有効であることが知られているが、どのような化合物が結晶核剤として有効であるかはまだ明確に分かっておらず、結晶核剤の研究には学術的にも産業的にも大きな意義がある。本研究において、申請者は、結晶核剤を用いた結晶性高分子の結晶化速度向上および結晶形の制御について、複数の汎用高分子を用いて研究を行った。

まず、環境調和型材料として近年注目を浴びているポリ乳酸(PLA)に対して結晶核剤フェニルホスホン酸亜鉛(ZPP)、可塑剤コハク酸トリエチレングリコールメチルエーテルを加えることにより、PLA射出成形の成形サイクル効率が向上することを示した上で、さらに、非晶セルロースと改質PLA樹脂を複合化することで高い曲げ強度・高い弾性率と高い曲げ破断歪みを両立した改質PLAを創製できることを報告した。SEM観察、AFM観察の結果、その物性向上のメカニズムも明らかにした。次に、極性高分子としてその機能性に注目される、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を選び、PLAと同様に、結晶核剤としてZPPの添加を行った。PVDFに対してもZPPは有効な結晶核剤として働くこと、ZPPの量が増えることでPVDFの球晶の数が顕著に増加し、球晶のサイズが小さくなること、熱分析によって結晶核剤の添加で溶融状態からの結晶化温度が上昇することなどを示した。さらに、広角X線回折の観測から、この結晶核剤の高分子結晶促進

メカニズムがエピタキシーによるものであることを示唆した。さらに、二重結合を有し、多形を示すトランス-1,4-ポリイソprene (TPI) を用い、結晶核剤として  $\alpha$ -銅フタロシアニン ( $\alpha$ -CuPc) および  $\beta$ -銅フタロシアニン ( $\beta$ -CuPc) を添加し、多形と結晶化の検討を行った。TPI には、融点の高い HMF、融点の低い LMF の二つの結晶形が存在する。 $\alpha$ -CuPc および  $\beta$ -CuPc の粉末を添加した TPI の溶融状態からの結晶化において、結晶核剤の界面から TPI の結晶が生成することが確認され、熱分析、広角 X 線回折の測定結果から、結晶核剤である  $\alpha$ -CuPc および  $\beta$ -CuPc が選択的に LMF の生成を促進していることを見いだした。

本研究は、その物性や用途の異なる複数の汎用高分子と結晶核剤の複合体を包括的に検討、考察し、PLA の成形サイクル・物性の向上を果たし、PVDF に ZPP が核剤として有効に働くこと、また TPI の LMF に対して CuPc が選択的に働くことを初めて示した。

以上の結果より、本研究は博士論文として、新規性に富む十分な内容と水準を有するものと判定した。

本論文の基礎となった学術論文 3 編を以下に示す。

#### 学術論文

- 1 . 坪井智也・吉野太基・森 雅弘, “非晶化セルロースを用いたポリ乳酸の力学物性の改良”, 成形加工, 第 24 卷第 10 号 612 頁～617 頁 (2012 年).
- 2 . Tomoya Tsuboi, Hiromu Katayama, Takashi Itoh, “Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride) Composites Containing Zinc Phenylphosphonate”, Polymer Engineering and Science, (appeared on line).
- 3 . Tomoya Tsuboi, Masashi Harada, Kei Ishii, Susumu Fujiwara, and Takashi Itoh, “Nucleation and polymorphism of *trans*-1,4-polyisoprene containing copper phthalocyanine”, Polymer Journal, (appeared on line).