

氏 名	末 廣 祥 二 すえ ひろ しょう じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 591 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Dynamic X-ray Diffraction Technique for Measuring Rheo-optical Properties of Crystalline Polymeric Materials

(結晶性高分子の流動光学的測定のための動的X線回折法)

論文調査委員 (主 査) 教 授 河 合 弘 廸 教 授 小 野 木 重 治 教 授 西 島 安 則

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子固体物性の比較的新しい研究分野である流動光学の一研究手法として動的X線回折法の改良と、そのポリエチレンの $\alpha$ 力学分散の帰属研究への応用に関するもので、緒論、本論6章および総括よりなっている。

緒論においては流動光学なる研究概念について述べ、その中における動的X線回折の重要性を指摘し、本論第1章において、動的X線回折法における過渡現象測定および定常(振動)現象測定の概略、過去におけるこれら測定法の進展を述べ、さらに後者に対する一測定手法であるストロボスコープ法に基づく4連半円セクター法の原理について述べている。

第2章においては、定常力学刺激に対する高分子の結晶格子歪を測定するため、4連半円セクター法に双極検出管を組み合わせた測定法の開発について述べ、高密度ポリエチレンについて得られた予備的測定結果が示されている。

第3章には流動光学測定における上述4連半円セクター法の改良として、多区間狭角セクター法なる測定法の開発とマイクロコンピュータを併用したこの手法の動的X線回折法への展開について述べている。この手法は印加正弦歪の一周期を50~100に等分割された各区間で光学応答量を積算し、これをフーリエ展開して結果を得るもので、印加歪または応答が純正な正弦波からはづれている場合でも正しい線形応答項が評価でき、また従来の測定手法である4連半円セクター法で不可能であった応答の非線形項の評価を可能にするものである。測定精度においては、測定上の誤差は通常の条件下では入射X線の統計的変動による誤差以下であることを実証している。

さらにいくつかの回折ピークの重なり合ったプロフィール全体にわたって回折X線強度の動的変化量より、各ピークの高さ、位置、幅の変化を最小二乗法によって決定する方法について述べている。この方法により、低密度ポリエチレンのような回折ピークの重なりのある場合でも、各結晶面の格子歪および配向変化を精度良く決定できることを示している。次章以下は、主として本章において述べられた手法を利用して

測定された結果に関するものである。

第4章においては、球晶高次組織をもつ低密度ポリエチレン皮膜について、その $\alpha$ 力学分散領域における結晶配向と結晶格子歪の動的応答挙動を調べた結果について述べている。結晶格子歪は比較的弾性的で何らの周波数分散を示さないのに比べ、結晶配向には、力学分散および動的複屈折で観測された分散領域に対応して明確な周波数分散を示すことが見出された。したがってこの分散は微結晶の回転に基因する一種の粒子界面現象であるとして $\alpha_1$ 分散と帰属された。さらに動的複屈折の結果と組み合わせることによって非晶配向挙動についても論及し、これらを球晶組織の動的変形挙動との関連において論じている。

第5章は動的X線回折から得られる結晶の配向分散と力学分散とを定量的に関係づけたものである。結晶粒境界相の相対的伸びが結晶の歪配向係数に比例するという基本的仮定のもとに、球晶構造を考慮した力学モデルによって計算した結果、試料の室温以上における力学分散の大部分を結晶の歪配向係数の分散から説明することができ、その残り部分を $\beta$ 力学分散による寄与分として分離している。さらに以上の定量的関係づけの結果、力学データの時間-温度換算に際し必要ないわゆる“たて移動”が結晶弾性率と結晶および境界相の体積分率との温度依存性に帰せられることを示している。

第6章においてはカレンダー成形法によって得られた円筒晶組織をもつ高密度ポリエチレン皮膜を用い、 $\alpha_1$ 分散の機構をより詳細に検討した結果が述べられている。この皮膜は機械方向(MD)に垂直に結晶ラメラが生長した積層ラメラによる円筒晶高次組織をもっている。MD方向への変形においてはラメラ軸まわりのラメラ切片の回転、機械方向に垂直(TD)方向への変形においてはラメラ内結晶粒のa軸まわりの回転が主要な応答分散機構であることが見出されている。また80℃以上の温度では、 $\alpha_2$ 分散に帰属すべき結晶格子歪の周波数分散が観測されている。

最後に各章で得られた結論を要約し、一般的な結晶の動的配向挙動に関する将来の研究の展望を示している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、高分子固体物性の比較的新しい研究分野である流動光学の一研究手法として、力学刺激に対する結晶応答を観測する動的X線回折法の改良と、そのポリエチレンの $\alpha$ 力学分散の帰属決定への応用に関するものであって、緒論、本論6章および総括よりなっている。得られた主な成果は次のとおりである。

1. 双極検出器法の開発。従来の4連半円セクター法と称するストロボスコープ法の進展した測定法に双極計数管を巧みに利用し、振動的力学刺激に対する結晶格子の動的歪を測定しうる双極検出器法と称する新手法を開発した。

2. 多区間狭角セクター法の開発。フーリエ展開に基づく多区間狭角セクター法と称する新しい測定手法を開発し、マイクロコンピュータを利用してこれを動的X線回折法に応用した。この結果、印加歪もしくは応答が純正な正弦波からはずれている場合にも正しい線形応答項をうることができ、また非線形応答項の評価も可能とした。さらにいくつかの回折ピークの重複したプロファイル全体にわたっての回折強度の動的変化より、最小二乗法によって各回折ピークの高さ、位置および幅の動的変化を算出する手法を開発し、具体的に高分子結晶の動的応答、すなわち結晶格子歪および結晶配向を高精度に観測することを可能

にした。

3. 球晶高次組織をもつ低密度ポリエチレンの $\alpha$ 力学分散の帰属。球晶高次組織をもつ低密度ポリエチレン皮膜について結晶格子歪と結晶配向の動的挙動を詳細に観測し、前者は比較的弾性的であって何らの周波数分散を示さないのに対し、後者は $\alpha$ 力学分散および動的複屈折で観測された分散領域に対応して明確な周波数分散を示し、この結果 $\alpha$ 力学分散は微結晶の回転に基因する粒子境界現象である $\alpha_1$ 分散機構であることを結論した。さらに球晶組織の動的変形挙動を考慮に入れた力学モデルに基づき、上述粒子境界現象の半定量的考察を行った。

4. 円筒晶高次組織をもつ高密度ポリエチレンの $\alpha$ 力学分散の帰属。カレンダー成形法によって得られ機械方向に生長した円筒晶高次組織をもつ特殊結晶配向様式の高密度ポリエチレン皮膜を用いて、機械方向(MD)およびそれに垂直方向(TD)に力学刺激を印加した際の結晶応答を詳細に観測し、MD方向の刺激に対する応答が生長ラメラ中のラメラ切片のラメラ軸(結晶b軸)まわりの回転であり、これに対しTD方向の刺激に対する応答はラメラ中の結晶粒のa軸まわりの回転の優先したものであることを明かにした。本結晶高次組織の特徴上、MD方向の刺激応答が球晶組織をもつ系の球晶赤道部の応答に、またTD方向の刺激応答が球晶極部の応答にそれぞれ対応することにより3の項で述べた $\alpha_1$ 力学分散機構の内容をより明確にした。

以上要するにこの論文は、動的X線回折測定に対し高精度の測定手法を開発し、これを利用してポリエチレンの $\alpha$ 力学分散の帰属を検討したものである。得られた成果は、結晶性高分子の固体物性に関し重要な知見を与えるもので学術上、工業上寄与するところが少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。