

氏名	おき 沖	はら 原	たくみ 巧
学位の種類	工 学 博 士		
学位記番号	工 博 第 1193 号		
学位授与の日付	平成 3 年 6 月 29 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	Crystallization Behavior of Long Chain Compounds on Polyolefin Thin Films (ポリオレフィン薄膜上での長鎖化合物の結晶化挙動)		
論文調査委員	(主 査) 教授 梶 慶輔	教授 万波通彦	教授 川端季雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は長い直鎖アルキル基を持つ化合物（パラフィン、アルコール、カルボン酸）を結晶性高分子であるポリオレフィン薄膜上でエピタクシャル結晶化させた際の挙動を電子顕微鏡法、電子線回折法、X線回折法により研究した結果をまとめたものであり、序論、本文4章、要約からなっている。

序論では本研究の歴史的背景および意義と目的について述べ、さらに各章の構成についてふれている。

第1章ではポリエチレン (PE)、アイソタクチックポリプロピレン (iPP)、ポリ-1-ブテン (PB) およびポリ-4-メチル-1-ペンテン (P4MP) の一軸延伸薄膜を基板として、その上に直鎖パラフィンを融液から結晶化させたとき、その分子鎖軸と基板高分子鎖との配向関係について明らかにしている。パラフィンは分子鎖軸を基板に垂直に立てて結晶化すること、すなわちパラフィン結晶(斜方晶)の(001)面が基板表面に接していることを明らかにしている。また、基板上的(001)面の向きは両者の格子の整合関係によって決まり、高分子の種類に無関係に3つの型に分類できることを示している。

第2章ではPEの(110)面を表面とする基板を作製し、その上に種々の長鎖化合物を蒸着または溶液や融液から結晶化させた時のエピタクシーについて述べている。低温の基板上で結晶化させた場合、長鎖化合物の分子鎖は基板PEの分子鎖に平行に配向結晶化している。このようなエピタクシー配向は、長鎖化合物の種類にかかわらず同じであるが、それは、長鎖化合物のサブセルとPEの単位格子が同じ大きさの斜方晶であることから、それらの間での格子の整合関係だけで決まるためであると説明している。一方、基板を高温にして、蒸着または融液から結晶化させた場合、長鎖化合物結晶は基板にその(001)面を接して結晶化し、分子鎖を基板に対して立てた方位をとることを明らかにしている。また、この長鎖化合物結晶は、その[110]方向と基板PEの[001]方向が平行であることを示している。

第3章では超高分子量PEの単結晶マットを超延伸することによって作製した(100)面を表面とするPEフィルムを利用し、(100)面上での長鎖化合物のエピタクシャル結晶化挙動について論じている。長鎖化合物を蒸着または融液や溶液から結晶化させた場合、その結晶の分子鎖は基板PEの分子鎖に平行に

なるが、この時、化合物の種類に無関係に、PEの(010)面の面間隔と化合物のサブセルのそれが一致していることを見出している。この結果から、エピタクシーは化合物がポリエチレンの単位格子にほぼ一致するサブセルをもっているかどうかによって決まると結論している。さらに、結晶化温度を変えた時、化合物の結晶系が変わるが、その場合でも分子配向には変化が見られないこと、すなわち、エピタクシー様式は温度に依存しないことを示している。

第4章では長鎖化合物のiPP一軸延伸フィルム上での結晶化挙動について論じている。これらの長鎖化合物は蒸着または融液から結晶化させている。融液からの結晶化の場合、アルコールの結晶もカルボン酸の結晶もその(001)面を基板に接して分子鎖を立てて(垂直配向)結晶化するが、基板温度を低くして蒸着する場合には、カルボン酸は明確なエピタクシーを示さず、アルコールは分子鎖を基板に対して水平に配向した場合(水平配向)と垂直に配向した場合の両方が生じることを見出している。水平配向では、アルコールの分子鎖を基板iPPの螺旋軸と平行にする場合と基板iPPのらせん軸に対して40度になるように配向する場合があると述べている。これらのエピタクシーをiPPの(010)面と化合物結晶のサブセルまたは単位格子との間の整合関係の観点から説明している。

要約では各章の結果を要約し、結論及び今後の課題について述べている。

### 論文審査の結果の要旨

金属や無機物の分野では結晶のエピタクシー成長は広く研究されているが、高分子を基板としたものはまだ少ない。本研究は結晶性のオレフィン系高分子を基板として用い、その表面上で長い直鎖アルキル基を持つ化合物(長鎖化合物)すなわちパラフィン、アルコール、カルボン酸をエピタクシー成長させた場合について、電子顕微鏡、電子線回折法、X線回折法により配向様式及びその機構を研究したものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 長鎖化合物の結晶はポリオレフィン系高分子の一軸延伸薄膜上でエピタクシー成長するが、その配向関係は基板の種類によっていくつかの様式に分類されることを示した。
2. ポリエチレン薄膜上のエピタクシーでは、その表面が(110)面と(100)面のどちらであるかによって、長鎖化合物結晶の配向様式およびその温度依存性が異なることを明らかにした。
3. その際、エピタクシーを支配する因子は長鎖化合物の種類や全体の結晶系には無関係で、そのメチレン鎖部分のサブセルとポリエチレン単位格子との整合関係であることを示した。
4. アイソタクチックポリプロピレン薄膜上では、長鎖化合物結晶は、種々の配向を示すが、そのエピタクシーにはiPPの(010)面が関与しており、この格子面間隔と長鎖化合物の副単位格子の格子面間隔との整合関係によって引き起こされると推論している。

以上要するに、本論文はポリオレフィン薄膜という高分子基板上での長鎖化合物のエピタクシー成長に関して新しい知見を与えるとともに、高分子材料の表面改質や物性改善、あるいは長鎖化合物の分子配向制御のための新しい手法を提示したものであり、学術上、実際上、寄与することが少なくない。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。

また平成3年5月15日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。