

氏名	梶 慶 輔 かじ けい すけ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 210 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 5 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 繊 維 化 学 専 攻
学位論文題目	高 分 子 の 分 子 鎖 軸 に 直 角 方 向 の 結 晶 弾 性 率 に 関 す る 実 験 的 研 究

論文調査委員 (主査) 教授 中島章夫 教授 小野木重治 教授 西島安則

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は主として高分子の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 E_t をX線的に測定し、 E_t と分子鎖間力の関係を検討し、 E_t の実測値から分子鎖間に働く力および分子鎖の結晶格子内への充填の様式を考察したもので、15章から成りたっている。

第1章はX線回折計による高分子の結晶弾性率の測定原理、測定装置、測定方法を概説したものである。測定データの処理には「応力は平均的に試料全体に均一にかかる」という仮定が用いられるが、第2章ではこの仮定が実験的に確かめられた。すなわち、微結晶の配向度あるいは結晶化度を異にするポリビニルアルコール皮膜に関するデータから上の仮定を用いて計算した E_t が実験誤差内で一定であることが確かめられ、この仮定の妥当性について一つの支持が与えられた。

第3章では低圧法、中圧法、高圧法—ポリエチレンなど種々の分岐度をもつポリエチレンについて分岐の存在による格子面間隔の変化と E_t の関係が検討され、またポリエチレンの E_t にはほとんど異方性がなく、分子鎖間に分散力のみが働いている基準ポリマーとしての線状ポリエチレンの E_t が $4 \times 10^4 \text{Kg/cm}^2$ であることが指摘された。

第4章から第6章までにおいては、ナイロン6、ナイロン6・10について分子鎖軸に直角な面内における種々の方向の E_t を測定し、水素結合の方向の E_t が水素結合のない方向の E_t よりはるかに大きく、水素結合と角 φ をなす方向の $E_{t,\varphi}$ が $\varphi = 0^\circ$ の $E_{t,0}$ ならびに $\varphi = 90^\circ$ の $E_{t,90}$ と $1/E_{t,\varphi} = \cos^2 \varphi / E_{t,0} + \sin^2 \varphi / E_{t,90}$ の関係にあることを見出した。

第7章ではポリビニルアルコールについて種々の方向の E_t を測定し、 E_t と分子鎖間力の関係を基礎にしてその結晶構造を検討し、Bunnの結晶模型よりも桜田らの結晶模型がより合理的であることを指摘している。

第8章はポリエチレンテレフタレートについて E_t を検討したものである。 E_t の値はほぼポリエチレンのそれに等しく特に強い分子鎖間力はないものと推定されるが、ベンゼン環の重なった方向の E_t が他の方

向の E_t より若干大きいことから、ベンゼン環の重なった方向では π 電子による相互作用が寄与しているものと解釈された。また、ポリエチレンテレフタレート/アジペートやポリエチレンテレフタレート/イソフタレートなどの共重合体についても測定が行なわれ、共重合成分の構造がポリエチレンテレフタレートと類似する場合にはその成分が結晶格子に入りやすく、そのため結晶格子が乱されて E_t が低下するが、両者の構造が著しく異なる場合には共重合成分は結晶格子に入り難く、そのため E_t が変化しないことが見出された。

第9章はポリエチレンオキシドの E_t に関するもので、この E_t の値がポリオキシメチレンの E_t の約 $1/2$ 、ポリエチレンの E_t とほぼ同程度であることより、かなり強い双極子相互作用が存在するポリオキシメチレンに比べポリエチレンオキシドでは分子鎖間に特に強い相互作用が存在しないことを指摘し、それを結晶構造の立場から合理的に説明している。

第10章はポリ四フッ化エチレンに関するものである。このポリマーは 19°C に order-disorder 転移があることが知られており、 E_t の測定は 7°C および 22°C で行なわれた。 7°C の E_t の値はポリエチレンのそれと等しいが 22°C では転移に基づく乱れのために E_t の値は 7°C のそれより若干低い値であった。

第11章は水素原子とフッ素原子の双方を含むポリマーとしてポリフッ化ビニリデンについて E_t を検討したもので E_t の値はポリエチレンやポリ四フッ化エチレンに比べてかなり大きい。これは C—H と C—F との間に双極子相互作用が働くためであると考えられる。実験は2つの結晶変態 (α 型と β 型) について行なわれたが β 型の方が若干大きい E_t を与え、これは相互作用密度が β 型の方が高いためであると説明され、さらに結晶構造モデルからも考察が加えられた。

第12章および第13章は分子鎖間力に及ぼす側鎖の効果を検討したもので、第12章では直鎖状の側鎖が、第13章では分岐した側鎖が取扱われている。 E_t の値は非分岐側鎖では側鎖が長い程小さくなっているが、これは側鎖の長い程分子鎖間距離が大きくなり、そのため有効な引力中心の数が減少するためと説明される。ポリ-4-メチルペンテン-1 では側鎖はポリブテン-1 よりも長い、末端が分岐しているため有効引力中心の数は逆に多く、そのためポリブテン-1 より E_t の値が大きい。第14章では側鎖がベンゼン環であるポリスチレンの場合が検討されているが、 E_t の値はポリエチレンとほぼ等しい。これはベンゼン環の場合、鎖間隔の増大による効果とベンゼン環の有する有効な引力中心の数の効果が相殺するものとして説明された。

第14章まででは分子鎖軸方向に直角な方向の結晶性率 E_t が論議されたが、第15章ではこの E_t 、ならびに分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_1 の両者が結晶構造の当否を判断する上で重要であることを示すため、結晶構造が未知であったポリイソブチレンオキシドについてその結晶構造を完全に決定し、この構造が E_t および E_1 の実測値を合理的に説明することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

高分子の結晶は力学的異方性を示し、鎖軸方向と、それに直角な方向とでは弾性率が大きく異なる。前者は分子鎖内力に、後者は分子鎖間力に基づくわけである。高分子結晶の鎖軸方向の結晶弾性率 E_1 については今までにかなり成果が発表されているが、鎖軸方向に直角な方向の結晶弾性率 E_t については、二、

三のポリマーについて測定値が知られるのみで理論的な考察もほとんどなされていない。

本論文は多種の高分子について X 線的に分子鎖軸に直角な方向の結晶弾性率 E_t を測定し、 E_t の実測値から分子鎖間に働く力および結晶構造を検討したもので、主な成果は次のとおりである。

1) X 線的に精度よく E_t を測定する方法を確立した。

2) 種々の分岐度のポリエチレンについて分岐の存在による格子面間隔の変化と E_t の関係を明らかにし、分子鎖間に分散力のみが働く基準ポリマーとしての線状ポリエチレンで $E_t = 4 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ であることを指摘した。

3) ナイロン 6, ナイロン 6・10, ポリビニルアルコールなど分子鎖間に水素結合が形成される場合、 E_t が水素結合の方向とそうでない方向とで異なることを定量的に指摘し、ポリビニルアルコールについてはこの知見から結晶模型の当否まで立入って論議した。

4) ベンゼン環を主鎖に含むポリマーとしてポリエチレンテレフタレートならびにその共重合体、側鎖に含むものとしてポリスチレンを選んでそれらの E_t を測定し、 π 電子による相互作用について妥当な解釈を与えた。

5) ポリ四フッ化エチレン ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) $_n$, ポリフッ化ビニリデン ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) $_n$ の E_t を測定し、前者では分子鎖間に分散力のみが働くのに反し後者では C—H と C—F との間の双極子相互作用が寄与することを考慮し、結果を合理的に解明した。

6) E_t に与える側鎖の長さや分岐の効果を炭化水素ポリマーについて検討し、結果を鎖間の有効な引力中心の数の関数として説明した。

7) 今まで結晶構造が知られていなかったポリイソブチレンオキシドについてその結晶構造を完全に決定し、かつこの構造が E_t の実測値を合理的に説明することを理論的にも明らかにした。

これを要するに、本論文は種々の高分子の鎖軸方向に直角な方向の結晶弾性率と分子鎖間力、結晶構造の関係についてこれまで未解決であった多くの問題を解明したもので、学術上ならびに工業上寄与するところが少なくない。

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。