

氏 名	大 出 義 仁 おお で よし ひと
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 340 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 9 月 24 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	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	Anisotropic Structure of Polyethylene Fiber and Its Related Properties (ポリエチレン繊維の異方構造とそれに関連した性質)

論文調査委員 (主 査) 教授 浅井健次郎 教授 富田和久 教授 中井祥夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリエチレンフィルムの変形試料について、その内部構造を電子顕微鏡によって直接観察し、併せてその変形構造及び融解に対する Tie molecule の役割を明らかにしたものである。

通常固体のポリエチレン中では、非晶部と結晶部とが混在し、結晶部では分子鎖はおりたたまれて層状の結晶が生長している。このような試料を一方方向に引張って、所謂 necking 延伸と行なったものでは、層状結晶(ラメラ)は延伸方向に対し一定の傾きを持って配列した構造をとることがX線解析の結果から推定されている。しかし、特にX線小角散乱法のみでは、その長周期構造に関し、断定し難い要素のあることから、申請者はこのような試料を電子顕微鏡によって微細構造を直接的に確認することを試みた。

高分子試料の表面観察はこれまでもなされてきているが、内部構造を明らかにするためには、その破断面を観察すればよい。しかし、ラメラにはさまれた非晶部分には、その両側の結晶ラメラを結ぶ分子鎖(Tie molecule)が存在するため、破断に際し加えられた力が、この Tie molecule を通して結晶の状態を乱すこととなる。申請者はこのような Tie molecule を予め硝酸により切断することにより、乱されない破断面を得ることを考えた。即ち延伸した試料を80°Cの硝酸雰囲気中で一定時間処理すると、試料中非晶部分が選択的に侵され、その中の Tie molecule は処理時間に応じて一定量切断されることとなる。この後試料を液体窒素温度で破断することにより、比較的乱れの少ない破断面を得ることに成功した。これのレプリカの観察及び同じ試料のX線回折写真の結果を総合することにより、次のような結果が明らかとなった。試料の延伸方向にZ軸、試料面に平行にX軸、厚みの方向にA軸をとると、試料全体はZ軸方向に並んだ幅5000Å以上のfibrilから成立っており、そのAZ断面でみるとラメラはZ軸に対して一定角傾き、約230Åの周期で積重っている。また、XZ断面でみるとラメラはZ軸に概ね垂直に配列し、その周期は約320Åである。硝酸処理をしない試料を同じく低温で破断すると、AZ断面は乱されて、特徴的な構造は観測されないに反し、XZ断面は比較的綺麗で、上記の320Åの周期構造が観測されることから、伸延試料においてはラメラをつなぐ Tie molecule は、X軸方向に走っているものが多いのではないかと推

定される。

未処理の試料を融点より低い温度で熱処理しても、ラメラの面の傾きにあまり顕著な変化は認められないが、硝酸処理後に熱処理を行なうと、前者の処理時間に応じて、ラメラの傾きに変化がみられる。このような結果を、結晶、非晶境界面における両部分の分子鎖断面の整合性をとり上げる立場から解析し、Tie molecule の切断の進行と、ラメラの傾きの回復との相関を結論している。

最後に延伸試料の熱解析を行ない、融解ピークの高温側及び低温側に存在するテールが、硝酸処理によって減少することを観測している。これについて申請者は、高分子結晶の融解において、ラメラにその両端を束縛された Tie molecule の、系のエントロピー項への寄与を論じ、Zachmann によって提唱された理論に実験的立場からの支持をあたえている。

以上を要するに、本論文においては、複合系としての高分子試料の構造について、直接観察による知見を加えると共に、そこに存在する Tie molecule の効果について幾つかの事実を明らかにしており、高分子試料の力学的性質に関する研究分野に寄与する所が多いと考えられる。

参考論文の1は本論文の前駆をなすもので、単結晶マットの変形の機構が、結晶の迂りと回転を主体にしたものであることを明らかにし、各段階における挙動を、X線回折法によって解明したもので、申請者の寄与はその主要な部分を占めている。参考論文2は長鎖状分子の誘電分散に関する議論で、申請者は計算部分を担当している。これらはこの方面の研究における申請者の能力を示しているものと言えよう。

論文審査の結果の要旨

固体の高分子は通常結晶部と非晶部が共存しており、結晶部分では鎖状分子が折りたたまれて、層状のラメラを形成している。このラメラの間の非晶部分には、その両端が結晶部分に組込まれた分子鎖 (Tie molecule) の存在することが知られている。このような構造がたとえば高分子試料の変形の mechanism と言った、力学的性質などを解析するにあたっては、重要な要素として考慮の対象にされる。

ポリエチレンフィルムを一軸方向に引張り、所謂 necking 延伸を行なったものでは、結晶の配列に繊維構造があらわれることは、X線を主体とした研究によって知られている。この際結晶ラメラは延伸軸に対し一定の傾きを持って互に積重なった構造をとり、その間隔は $200\sim 300\text{\AA}$ 程度であることがX線小角散乱の結果から推定されている。しかし、X線小角散乱から得られる情報だけでは不十分であって、その直接観察による検証が望まれていた。

申請者はこのような延伸試料の破断面を電子顕微鏡によって直接観察することを試みた。然し上述の如く Tie molecule の存在することによって、破断に際しラメラの配列が乱されるため、正確な状態の把握が困難であった。申請者は高分子試料の表面観察に使われる硝酸処理法を応用することを考え、予め一定時間硝酸蒸気で処理した試料を液体窒素温度で破断することによって、結晶部に与える歪を最小限に抑え、試料内部の組織を電子顕微鏡により直接観察することに成功した。

その結果はX線による解析結果とよい一致を示し、X線・電顕双方のデータを総合判定することによって、延伸試料の組織構造についてより正確な姿が明らかとなった。即ち、分子鎖は繊維軸方向に対し約 45° 傾いており、これらから形成されるラメラは約 230\AA の間隔で延伸方向に積重なった構造をとっている。

そしてこのようなラメラを含んで、試料全体は幅5000Åに亘る、延伸方向に伸びた microfibril から構成されていることが明らかとなった。

上記の硝酸処理において、酸は試料中の非晶部分を選択的に侵すため、この中に存在する Tie molecule も切断されるのであるが、その速度は反応の初期からある間はほぼ一定と見做される。即ち、申請者は、硝酸処理した試料を、更に融点に近い温度で熱処理すると、ラメラの傾が減少することをX線によって観察した。この結果を結晶・非晶の層状構造モデルによって解析し、結晶・非晶境界面を通過する分子鎖の数 (Tie molecule を含む) が、処理時間に比例して減少することを推定している。硝酸処理を行わない試料では熱処理によってもラメラの傾に殆んど変化が認められないことから、前記の延伸試料の特徴的な構造に、Tie molecule の存在が、重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

また、未処理の試料の D.S.C. curve において、融解ピークの高温側及び低温側に存在する tail が、硝酸処理によってなくなることから、高分子試料の融解時における Tie molecule のエントロピー項への寄与を議論している。

参考論文の1は、本論文の前駆をなすもので、Tie molecule の存在しない単結晶マットにおける変形機構について考察を加え、これが結晶部における迂りと、微結晶の廻転とによって説明されることを明らかにしている。

以上を要するに申請者は、高分子固体の変形の機構を微視的な立場から解明しようとする研究分野に対し、幾つかの重要な実験的事実を提示し、それにもとづいて示唆に富む提案をしている。もとより複雑な構造を有する結晶性高分子の物性を説明するにあたっては、多方面からする研究の積重ねが必要であり、申請者の寄与する所も亦少なからぬものがある。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。