

氏名	星野貞夫 ほし の さだ お
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第56号
学位授与の日付	昭和40年9月28日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Some Studies on the Crystallization, Transformation and Orientation of Crystals in Polyolefins (ポリオレフィンの結晶化, 結晶の転移および配向に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 堀尾正雄 教授 桜田一郎 教授 小野木重治

論文内容の要旨

この論文は立体規則性をもつ若干のポリオレフィンの結晶化, 結晶の転移および配向を取り扱ったもので5章からなる。第1章は緒言を記し, 第2章はこの研究に用いた試料の特性を記載している。

第3章は複雑な結晶性をもつポリブテン-1の結晶の転移について詳細に記している。ポリブテン-1の結晶には3種類の変態の存在することが知られているが, その転移の条件については十分に解明されていない。従来は主としてバルク試料のX線回折像を測定して結晶性を判定していたが, 著者は厚さ約300Åの薄膜を調製する一方, 単結晶を作成し, それらの電子線回折像を観察することにより, 結晶の転移について数多の新しい知見を得ている。バルク試料においては, 調製直後のものは正方晶系の結晶(変態II)を示すが, このものは時間が経つとともに六方晶系の結晶(変態I)に転移する。試料を延伸すると転移は促進され, 変態Iの繊維図が得られ, 変態IIの干渉は観測されなくなる。しかるに薄膜の電子線回折像はバルク試料のX線回折像よりも遙かに鮮明であって, 種々な条件のもとにおける転移が従来よりも正確に, また定量的に観測することができるようになった。また伸長により変態IIが消滅して変態Iのみが繊維図を与えると思われていたが, 著者は変態IIもまた明瞭な繊維図を与えることを明らかにしている。

さらに著者は α -クロロナフタリンを用いてポリブテン-1の単結晶を作成し, その電子線回折像を測定している。回折像は鮮明な斑点よりなり, 単結晶は変態Iに該当し, 分子軸は結晶板面に直角に立っていることが立証された。またアミルアルコール溶液を徐冷して沈澱させた試料の電子線回折像は変態IおよびIIの混合像を与えるが, 溶液を急冷して沈澱させた試料の電子顕微鏡像は板状のものモザイク状のものとの2種類からなっており, 前者は斜方晶系の結晶(変態III)を示し, 試料内における分子軸の配向は見られないのに反して, 後者は変態Iの結晶からなり分子軸は板面に垂直に配向していることが知られた。このように極めて複雑なポリブテン-1の結晶性について, 薄膜および単結晶の電子線回折像を測定することにより, 結晶の転移に関し従来よりも正確な知見を与えるとともに新しい事実を明らかにしている。

第4章において著者は、ポリブテン-1をはじめ若干 α オリフィン皮膜を種々な程度に延伸した時のX線回折像および複屈折を測定することにより結晶の配向を考察した結果を記している。まず (h00) 面および (0k0) 面のX線回折像の強度を方位角の関数として求め、それから a-軸および b-軸の配向関数、 f_a および f_b を算出し、 $f_y = 1 - f_a - f_b$ の関係式より c 軸 (分子軸) の配向関数 f_y を算定している。 f_a および f_b を伸長率の関数として測定することにより、a-軸および b-軸が試料を伸長する際に同一の速度にて起こらず、ポリエチレンにおいては伸長の初期には a-軸がより早く配向するのに反し、ポリブテン-1 においては b-軸の方がより早く配向する傾向を示すことを明らかにしている。次に急冷皮膜の複屈折率を伸長率の関数として求める一方、各伸長率における c-軸の配向度をX線回折像から算出し、両者の値から完全に配向した場合の結晶の複屈折を算定すると、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1 の順に小さくなる。著者はこれら一連の α オリフィンの結晶の複屈折の差異を側鎖の分極能に帰している。

著者は、オリフィン皮膜は調製直後においてはこれを延伸することにより正の複屈折を示すが、数日間室温に放置した試料は、ポリエチレンを除き、他はいずれも負の複屈折を示すという新しい事実を発見している。負の複屈折は放置時間が長くなるほど顕著となり、測定温度が低いほど強くあらわれる。この原因につき著者は2, 3の示唆を与えているが、その説明は今後に俟つべきものとしている。

第5章はオリフィンの結晶の成長について行なった実験結果を記している。著者はまず偏光顕微鏡を用いる方法により、溶融点以上の温度に加熱されたポリプロピレンおよびポリブテン-1 を溶融点以下のある温度に冷却し、その温度に保持したとき生成する球晶の数および半径を直接測定し、その時間的变化を求めている。球晶の数は、最初は時間とともに直線的に増加するが、ある点に達すると生成速度は次第に減少する。これに反して球晶の半径は時間とともに直線的に増大する。著者はこのような動力学的測定を種々な温度において行ない、球晶生成の初期速度および半径の成長速度を温度の関数として理論的に考察し、結晶の核形成の機構を論じている。また比容積の時間的变化を測定し、それから算出される結晶化の速度をも併わせ考察している。なおまた立体規則性の異なる試料を用いて実験を行ない、試料の立体規則性が結晶化速度の上に著しく大きい影響を及ぼすことを示している。

次に著者は光散乱法を用いて結晶化の進行を推定する方法を提案している。普通の光源を用いた場合には散乱光の強度が小さく写真に撮影するには長時間を要するので速やかに進行する結晶化の過程を時間的に追跡することは困難である。これに対してレーザーを用いるときは十分大きい強度をもつ散乱光が得られるので極く短時間でそれを撮影することができる。直交ニコルを具えた光学系を適当に組み立てることにより、球晶は四葉形の散乱光像を与えるよう調整することができる。著者はこの方法によりポリエチレンおよびポリプロピレンの球晶生成前の核形成過程と球晶の発達過程とを区別し、全過程を観察することに成功している。

論文審査の結果の要旨

この論文は、立体規則性をもつ若干のオリフィンの結晶化ならびに結晶の転移および配向の問題を種々な方法を用いて研究した結果を記したものである。オリフィン中で最も複雑な結晶性をもつもの

の一つはポリブテン-1 である。その結晶には3種類の変態のあることが知られているが、それらは主として大試料を用いてなされたX線回折の測定によって推論されていた。これに対して著者は、ポリブテン-1 の単結晶および厚さ約 300 Å の薄膜をつくり、それらの電子線回折像を測定することにより、大試料のX線回折像よりも鮮明度の非常に優れた回折像を得て、それを基盤として各変態の現われる条件および変態相互間の種々な転移の可能性とそれらの条件について従来よりも精密な知見を加え、さらに新しい事実を明らかにしている。

つぎに結晶性高分子においては、試料の変形に伴なう結晶の配向は実際的にも重要な問題である。著者はポリオレフィンのフィルム状試料を種々な程度に延伸してX線回折像および複屈折を測定し、両者の結果を組み合わせることで結晶の配向を論じている。まず種々な面のX線回折像の方位強度の分布を測定し、著者の定義する配向関数を求め、試料を延伸するとき結晶の三軸が如何ように配向するかをポリプロピレンおよびポリブテン-1 について論じている。終局的には c-軸配向をとるが、各段階において三軸の配向の相対速度が試料によって異なることを示している。また結晶が完全に一軸配向をとったときの複屈折を算出し、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1 の順に小さくなることを示している。著者はこの複屈折の差異は側鎖の分極能に負うものと説明している。またポリオレフィンフィルムは調製直後においてはこれを延伸するとき必ず正の複屈折を示すが、ある時間放置した試料においては、ポリエチレンを除き、他のものはいずれも延伸するとともに負の複屈折を示す。その場合放置時間が長いほど、また測定時の温度が低いほど負の複屈折を示す傾向が著しい。これは著者によって発見された新しい興味ある事実であるが、それに対する十分な説明は与えられていない。

次に著者は、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブテン-1 の結晶化速度を測定している。その方法の一つは偏光顕微鏡を用いるもので、球晶の数および半径を直接観察し、球晶の生成および成長を動力学的に取り扱っている。またこれらの速度と温度との関係を理論的に考察し、核形成機構を論じている。また著者は試料の立体規則性のわずかな差異が結晶の生成と成長の上に極めて大きい差異をきたすことを明らかにしている。顕微鏡可視以下の大きさの領域における核形成過程をも併わせ観察するために、著者はレーザを用いて試料を照射し、散乱光を時間の関数として観察する方法を提案している。この場合に光学系を適当に工夫するときは、核形成過程では円形の散乱光像を与え、球晶生成過程では四葉形散乱光像を与えるように調整できるので、両過程を区別することができるとともに、結晶形成の全過程を観察することに成功している。

これを要するに、この論文は若干のポリオレフィンの結晶性と結晶の配向について研究した結果を記したもので、従来よりも精密な知見を加えるとともに新しい事実を明らかにしている。現象の原因の解明その他の点において今後の研究に俟つべきものが残されているが、学術的ならびに実際的に寄与するところが少なくない。よってこの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。