

【 40 】

氏名	天野敏彦 あまのとしひこ
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第154号
学位授与の日付	昭和41年9月27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	Relationship between X-Ray Pattern and Defects-Distribution in a Polymer Crystal (高分子結晶内の欠陥の分布とX線像との関係)
論文調査委員	(主査) 教授 田中憲三 教授 内田洋一 教授 松原武生 教授 長谷田泰一郎

論文内容の要旨

実在の高分子結晶には金属等にみられる力と同様の欠陥が存在する。これらはX線像に対するその性質によって格子成分の乱れと格子点の位置の乱れの2種類に大別される。格子点の位置の乱れは Hooemann らによって研究され、乱れとそのような乱れを含む結晶によるX線像との関係もかなり解析されているが、格子成分の乱れに関しては十分研究されているとはいえなかった。

主論文は高分子結晶中で格子成分の乱れとなるような要因を考察し、そのような乱れをもつ結晶によるX線回折像について論じたものである。低分子結晶特に金属にあつてはこの種の乱れは積層欠陥、合金の秩序無秩序構造、固溶体等の問題として以前から論じられているが、これらと同様の考え方を鎖状高分子結晶に適用したものである。

まず、鎖状高分子において鎖にそつた欠陥の分布確率を導入した。この確率は高分子の場合重合の際の条件によって決まるものが多い。この確率を用いると高分子結晶の乱れは $(P_{11}-P_{21})$ (正規の単位の次に正規の単位がくる確率と欠陥のつぎに正規の単位がくる確率との差) をパラメーターとして三つの特徴的な場合に分類され、それぞれ異なつたX線像を与えることがわかる。

- 1) $1 \geq (P_{11}-P_{21}) > 0$ この場合欠陥は結晶内でブロック的に分布し、そのような結晶によるX線像は欠陥を全く含まないとした仮想的な規則格子からの反射のほかに各層線上に線条を生じる。
- 2) $(P_{11}-P_{21}) = 0$ この場合欠陥は結晶内で全く不規則に分布し、そのX線像は仮想的な規則格子からの反射のほかに背景に散漫散乱が現われる。
- 3) $0 > (P_{11}-P_{21}) \geq -1$ この場合欠陥は正規の単位と交互に分布する傾向があり、X線像は仮想的な規則格子からの反射のほかに各層線間に幅の広い散乱が現われる。

以上はX線強度分布の理論的な計算の結果得られたものであるが、さらにこれを光学モデルを用いて確認した。このモデルは紙上に上記三つの場合にしたがつて正規単位(ある文字)と欠陥(空所)をそれぞれ配分した活字列を多数平行に配置してタイプし、これを写真フィルムに縮写したものである。なお、活

字列に直角な方向の欠陥の分布はいずれの場合も不規則にしてある。このような三つのモデルにそれぞれ単色光を照射してその光学的回折像を求めた結果まゝに理論的に求めた X 線像の特徴をよく表わすものが得られた。

この理論が適用できる例として高度に配向させたイソタクティック・ポリプロピレンの X 線像の各層線にみられる線条について考察した。この線条は温度によって変化しないこと、高次のブラッグ反射がほとんどぼけていないところから温度散乱または格子点の位置の乱れにもとづくものではなく、上記三つの場合のうち欠陥が鎖の中でブロック的に分布する場合に相当するものと解される。これも光学モデルを用いて類推している。なお、このときの欠陥としては分子の立体規則性の乱れ等が十分考えられるとしている。

また、この理論は結晶中の格子成分の乱れとみなせるような構造特に重合体の同型や共重合体の成分単重体の分布状態を研究するための一つの手がかりを与えるものと論じている。

論文審査の結果の要旨

実在の結晶には種々の型の欠陥が存在する。その種類決定と結晶内での分布状態についての研究は数多くなされているが、その大部分は金属その他の低分子物質の結晶についてである。高分子結晶においても格子点の位置の乱れによる欠陥については X 線的にもある程度解析されているが、格子成分の乱れによって生ずる欠陥についての X 線的研究はほとんど見られない。本論文は後者に属するもので、鎖状高分子の結晶内の格子成分の乱れの分布を X 線回折像から推定したものである。

そのため鎖にそった方向の欠陥の分布確率の考えを導入して、3 種の代表的分布についてそれぞれ理論的に予想される X 線回折像の強度分布の特徴を求めた。つぎにそれら 3 種の分布に対応する光学モデルをつくり、それを用いて光による回折実験を行なって、それぞれの場合に予想された特徴があることを確かめた。

この方法を実際の場合に応用するため、高度に配向させたイソタクティック・ポリプロピレンの X 線回折像をとり、これと光学モデル写真との比較から、この場合の欠陥は分子鎖中で小集団をなして不規則に点在するものであると推定した。

以上のように、この主論文は高分子結晶における格子成分の乱れによる欠陥の分布と X 線回折像との関係を理論的にまたモデル実験によって解明するという数少ない研究で、論旨を妥当で実験も興味深いものであり、この分野における広い応用も期待され、その発展に寄与することが少なくない。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。