

氏 名	中 前 勝 彦 なか まえ かつ ひこ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 133 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 1 月 23 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	高 分 子 の 結 晶 弾 性 率 と 微 細 構 造 に 関 す る 研 究

論文調査委員 (主査) 教授 桜田一郎 教授 堀尾正雄 教授 中島章夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は高分子の結晶弾性率と微細構造に関する研究と題し12章よりなっている。

第1章においては、X線図的方法による高分子の結晶弾性率の測定原理ならびに測定装置、方法について述べ、著者の属する研究室において従来用いられた装置に改造を加え、試料に応力を加えた場合に、これと直角方向に生じるひずみを、定荷重の下に測定することが可能になった次第を説明している。

第2章、第3章、第4章は、本研究を通じて採用された“均一荷重の仮定”、すなわち「試料に加えた応力が試料全体にわたり均一にかかっている」とする仮定を証明するために行なわれたものである。もしこの仮定が正しければ、結晶格子が同一であるかぎり、試料の化学構造、結晶化度、微細構造などが大きく変化しても、常に同一の結晶弾性率を与えなければならない。実験はポリエチレン、ポリビニルアルコール、セルロースなどについて分子軸方向の結晶弾性率  $E_l$  を求めることによって行なわれたが、試料の微細構造、結晶化度などが大巾に変化するにもかかわらず、それぞれの場合に、一定の  $E_l$  が得られ、これらの  $E_l$  は物質定数とみなし得るとの結論に達した。

第2章においては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンなど6種類の試料で測定が行なわれた。試料の弾性率には最高20倍以上の差異があったが  $E_l$  の値は相一致して  $240 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  であった。

第3章においては、吸湿量の異なるポリビニルアルコール、非晶部分がホルマル化されたポリビニルアルコールなどについて  $E_l$  が測定せられた。これらの試料は非晶部分の構造を大いに異にしているが、 $E_l$  の値には大差なく  $225 \times 10^4$  から  $255 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  の間にあった。

第4章においてはセルロースⅠおよびⅡについて測定が行なわれた。この場合にも吸湿量は  $E_l$  に変化を与えなかった。特に興味のあるのは、ともにセルロースⅡに属するマーセル化ラミーと強力レーヨンが、微細構造を大きくことにするにもかかわらず同一の  $E_l$  を与えたことである。セルロースⅠとⅡの  $E_l$  は明瞭に異なり、前者は  $130 \sim 138 \times 10^4$ 、後者は  $90 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  なる値を示す。

第5章においては、結晶領域において分子鎖の骨格が完全伸長型のトランス構造 ( $\beta$ 型) と、短縮した

シス型構造 ( $\alpha$ 型) の 2 種類の構造をとるポリ弗化ビニリデンを試料として EI の測定が行なわれ、前者に対しては  $256 \times 10^4$ , 後者に対しては  $60 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  なる値が見出された。すなわち完全伸長型の  $\beta$  型の値は同一骨格構造のポリエチレンやポリビニルアルコールの値にほぼ等しく、分子の変形に結合角変形機構のより大きく参与し得る  $\alpha$  型においては EI の値ははるかに小さい。

第 6 章においては結晶領域において分子骨格が  $15_7$ -らせん構造をとるポリテトラフルオロエチレンを試料として EI が測定され、 $156 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  なる値が得られた。この EI は著者の研究した主鎖骨格がらせん状構造をとる高分子の中では最も大きくむしろポリエチレンのそれに近く、1 本の分子の伸ばし易さはポリエチレンのそれと等しい。これは、ポリテトラフルオロエチレンの骨格構造がらせん構造というよりも、平面ジグザグ鎖を僅にねじった構造であることを考えると、当然である。

第 7 章、第 8 章においては、分子鎖の骨格が、 $3_1$ -らせん構造をとるアイソタクチック・ポリギ酸ビニル、ポリブテン -1 を試料として EI の測定が行なわれ、それぞれ、 $11 \times 10^4$ ,  $25 \times 11^4 \text{ Kg/cm}^2$  なる値が見出された。この値と、既に他の研究者により得られているアイソタクチック・ポリプロピレン、ポリスチレンなどと比較すると、主鎖骨格が同じ型の  $3_1$ -らせん構造をとっている場合、側鎖がかさ高くなるにつれ、分子鎖 1 本あたりの有効断面積は増加するが、この断面積の効果を考慮にいれても、なお主鎖骨格がより伸ばし易くなることが指摘せられた。

第 9 章においては、アイソタクチック・ポリビニル tert-ブチルエーテルについて測定が行なわれた。このポリマーの主鎖骨格は  $4_1$ -らせん構造であり、 $3_1$ -らせん構造よりゆるく巻いたらせんである。見出された EI は  $4.1 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  であり、今まで知られている EI のうちで最も小さい。

第 10 章においては、一般式  $[-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-]_n$  により表わされるポリエーテルのうち  $m=2, 4$  に相当するポリエチレンオキシドならびにポリテトラヒドロフランについて EI の測定が行なわれ、それぞれ、 $10 \times 10^4$ ,  $55 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  なる値が得られた。 $m=1$  のポリエーテルは既知のポリオキシメチレンであり、 $m=\infty$  はポリエチレンである。これらのポリエーテル類の EI の値は、 $m$  の変化による主鎖骨格の変化から合理的に理解できる。

第 11 章においては、分子内にエステル結合とエーテル結合をもつポリエチレンオキシベンゾエートの EI の測定が行なわれ、 $6.0 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  なる値が見出された。この値は、EI の値としては非常に小さく、興味のあることに、試料自身の弾性率の値と同じであった。この低い EI 値は、主鎖骨格が完全伸長型の構造に比べて約 20% も短縮していることを考えると妥当な値であると考えられる。

第 12 章においてはナイロン 6 の  $\alpha$  型ならびに  $\gamma$  型について EI の測定が行なわれ、それぞれ、 $25 \times 10^4$ ,  $21 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  なる値が得られた。 $\gamma$  型は幾分短縮した骨格をとっているから上記の EI の数値は理解できるが、平面的なジグザグ構造に対応すると考えられる  $\alpha$  型の EI がポリエチレンやポリビニルアルコールのそれに比べてはるかに小さいことは、説明が困難であり、より立入った研究を必要とするものと思われる。

## 論文審査の結果の要旨

高分子結晶の、特にその分子軸方向の弾性率を知ることは、高分子の固体物性の基礎として重要である

のみでなく、また高分子の分子論の立場からも興味のある問題である。今日、高分子の単結晶を試料に用いてこのような測定を行なうことは、ほとんど不可能であり、試料としては、定方位配列をとった高分子のフィルムあるいは繊維が使われる。

高分子のフィルムあるいは繊維に応力を与えた場合の結晶格子のひずみは、今日 X 線図的に或程度正確に測定することができるが、これらの試料は一般的に結晶部分と非結晶部分の連続よりなる複雑な微細構造をもち、結晶格子の応力を直接に知ることはできない。したがって、普通には一定の力学模型を仮定して、応力を推定し、結晶弾性率の計算が行なわれている。

著者は特定の力学模型を考へることなく、「試料に加えた応力が試料全体に均等にかかっている」ともと仮定して、本研究を行なったわけであるが、まず最初にこの仮定が正しいことが実験的に証明せられた。すなわち、高分子の結晶格子が同一であるかぎり、試料の化学構造、結晶化度、微細構造などを大きく異にしても、上の仮定にもとづく計算により常に同一の結晶弾性率が得られることが明らかにせられたわけである。たとえば、高密度のポリエチレンと低密度のそれは、試料自身の弾性率は一桁以上も異なっているが、結晶弾性率の値は実験誤差の範囲で一致する。このようにして、物質定数としての、分子軸方向の結晶弾性率を実験的に求めることが可能になったわけである。次に、二、三の重要な結果を示す。

ポリエチレン、ポリビニルアルコール、 $\beta$ 型のポリ弗化ビニリデンは、結晶中において、いずれも伸び切った平面的なジグザグ構造をとっているが、これらの分子軸方向の結晶弾性率は大きくいずれも  $250 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  の値を示し、このような場合には、分子の伸び易さは、骨格構造のみに左右され、分子間力は影響のないことが明らかにせられた。

分子鎖の骨格が  $3_1$ -らせん構造をとるアイソタクチックのポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブテン-1、ポリギ酸ビニルなどについて、分子軸方向の結晶弾性率の検討が行なわれたが、見出された弾性率は、いずれもポリエチレンのそれに比べて一桁程度低く、主鎖骨格が同じ型の  $3_1$ -らせん構造をとっている場合、側鎖がかさ高くなるにつれて、分子鎖一本あたりの有効断面積は増加するが、この断面積の効果を考慮にいれても、なお主鎖骨格はより伸ばし易くなる。

分子がゆるく巻いた  $4_1$ -らせん構造をとるアイソタクチック・ポリビニル tert-ブチルエーテルは  $4.1 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  なる弾性率を示した。これは分子軸方向の弾性率としては、今まで見出されたうちで、最も低い値である。

分子内にエステル結合と、エーテル結合をもつポリエチレンオキシベンゾエートの弾性率も極めて低く、 $6.0 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$  であり、興味のあることに、この高分子においては、試料の弾性率と結晶の弾性率の値は等しかった。

以上説明したごとく、本論文は高分子の固体物性、分子論などの分野に寄与するところ多く、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。