

| | |
|---------|---|
| 氏名 | 林 誠 一 はやし せい いち |
| 学位の種類 | 工 学 博 士 |
| 学位記番号 | 論 工 博 第 316 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 44 年 11 月 24 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 | PROPERTIES AND STRUCTURE OF SINGLE CRYSTALS OF SOME VINYL POLYMERS (二, 三のビニルポリマーの単結晶の物性と構造) |

論文調査委員 (主査) 教授 中島章夫 教授 西島安則 教授 小野木重治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は3篇8章より成り、高分子鎖の分子構造と希薄溶液から生成した単結晶の構造や物性との関連性をポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリ-4-メチルペンテン-1を試料として検討したもので、単結晶の表面自由エネルギーに対する溶媒効果、単結晶の融解、単結晶層厚のアニリングによる変化などが論じられている。

第1篇はポリ塩化ビニルに関するもので、その第1章では重合温度を変えて調製したポリマーの分子構造が詳細に検討され、第2章ではそれらの各ポリマーについて希薄溶液系からの単結晶の生成が論じられている。

ポリ塩化ビニルにおける分岐、立体規則性については従来系統的な研究がなされていなかったが、著者は -75°C から 90°C の範囲で重合温度を変えてつくられたポリ塩化ビニルの LiAlH_4 による還元水素化を行なってこれを炭化水素ポリマーに変換し、そのものについてメチレン基とメチル基の含有率を測定することにより、もとのポリ塩化ビニルの分岐度を決定し、また一方では 1434 および 1428cm^{-1} におけるポリ塩化ビニルの赤外線吸収の温度依存性を測定することによりシンジオタクティシティ α を決定した。実験結果によれば 90°C 重合物では分岐度(100メチレン基あたりの枝の数)は 0.27 で α は 0.51 であるが重合温度の低下とともに前者は低下、後者は上昇し、 -75°C 重合物では分岐度は 0 、 α は 0.77 になる。このような分子構造の変化に関連し、密度、結晶化度、2次転移温度、融解温度などについても検討が行なわれ、 -75°C 重合物が高密度、高結晶化度で融点が 310°C であることが明らかにされた。

次には上述の各試料についてクロルベンゼン希薄溶液からの結晶化が試みられ、得られた結晶について電子顕微鏡写真ならびに電子線回折図から形態学的な検討が行なわれ、 -75°C 重合物では明確な単結晶が、またより高温重合物についても単結晶類似の結晶が得られるが、生成する結晶体の数は重合温度の上昇とともに減少していることが指摘された。ポリ塩化ビニルにおける枝の数は重合温度により異なるがその絶対値は極めて僅少で、単結晶の生成に関してはこの場合むしろ立体規則度がより大きい役割を果し

ていることが結論されている。

第2篇では単結晶生成に関する基礎的な知見を得るため、鎖構造の最も簡単な高分子であるポリエチレンが試料として選ばれた。結晶化理論の解明や単結晶の物性を論ずる上での試料の分子量の均一性が問題となる。そこで、著者は結晶性高分子を大量に分別するための大型カラムを設計製作し、溶離分別法によって分別物を得る方法を確立した。第1章はそれに関する記述である。

第2章ではこのようにして得られた分別物についてテトラリン、 n -ヘキサデカンを溶媒として等温結晶化が行なわれ、得られる単結晶の層厚の時間的変化が検討された。テトラリン系では結晶化温度として77.2, 84.8, 89.8°C が選ばれ、84.8°C では重合度290, 3070, 5420の試料が用いられ、また n -ヘキサデカン系では106.6°C で重合度350と2050の試料が用いられた。実験結果によれば、単結晶生成の誘導時間は結晶化温度により異なるが、層厚の時間による変化は極めて僅かで、かつ重合度にも依存しない。この結果はバルク系における等温結晶化で厚化が著しく起こるという結果と対照的である。著者はこの理由として溶液系での結晶化がバルク系のそれよりかなり低い温度で行なわれるため縦方向の移動が制約されるものと考え、溶液系での等温結晶化によって得られる単結晶の層厚が Hoffman らの速度論から導かれる生長核の厚みに等しいとみなせることを指摘している。

第3章の前半ではこの考えを基礎にして速度論的な立場から、等温結晶により単結晶が生成する場合の溶媒効果が論じられる。著者は n -オクタン、 n -ヘキサデカン、デカリン、テトラリン、トルエン、 p -キシレン、ジフェニルエーテルなど分子容ならびに熱力学的性質の異なる溶媒系から調製した単結晶について小角X線法により層厚の測定を行ない、さらに結晶化温度、溶媒の存在下における平衡融点、分子鎖の幅、完全結晶の融解熱などの数値を併用し、速度論に基づく式から、折りたたみを含む面の表面自由エネルギーを評価し、従来ほとんど検討の行なわれていなかった溶媒効果を検討し、溶媒の分子容が大きい程、また溶媒と高分子の相互作用が小さい程、表面自由エネルギーが小さいこと、すなわち折りたたみ面が規則正しいことを指摘した。

第3章の後半ではさらに上述の各種溶媒系から調製された単結晶についての溶媒中での融点の測定が行なわれ、溶媒-高分子系の融解理論によって表面自由エネルギーの評価が行なわれた。この方法によっても表面自由エネルギーに与える溶媒に関し上述と同じ結論が得られたが、表面自由エネルギーの値は融点測定法による場合の方が小である。このことは溶媒中での単結晶の融点測定の過程において折りたたみ面の修正が行なわれたものとして説明される。したがって、溶媒から生成した単結晶の折りたたみ面を論議するためには速度論に基づく式を用いる方が妥当であることが指摘される。

第4章は溶液中での等温結晶化により生成した単結晶のバルク系におけるアニーリングによる層厚の変化に関するものであり、テトラリンならびに n -ヘキサデカン、ジフェニルエーテル系から得られた単結晶について、100, 115, 120°C でアニーリングが行なわれ、X線の長周期から平均層厚がアニーリング温度、アニーリング時間の関数として検討され、また原単結晶ならびにアニーリングを行なった試料について融解過程が Differential Scanning Calorimetry (DSC) 法で検討された。溶液中での等温結晶化時における過冷却度を ΔT_s 、バルク系でのアニーリング時における過冷却度を ΔT_a とすると、 $\Delta T_s \leq \Delta T_a$ の条件ではアニーリングの初期の周段階での長期は減少するかあるいは不変であるが、 $\Delta T_s > \Delta T_a$

の条件では長周期にアニーリング時間の対数に比例して増加する。このような挙動は、単結晶の層厚の分布がアニーリング過程で変化すると考え、初期の段階では単結晶の部分融解と再結晶化が起こり、続く段階では生長核生成と鎖の縦方向移動が起こるとすると無理なく説明できることが明らかにされた。

第3篇では側鎖に嵩高い基をもつ炭化水素ポリマーである。isot-ポリ-4-メチル-ペンテン-1 (P4MP1) が試料として用いられた。このポリマーは結晶領域の密度が非晶領域のそれより小さいという点で特異的である。第1章ではこのポリマーの分別物について、デカリン、*p*-キシレン、テトラリン、*n*-ヘキサデカン、ジフェニルエーテル系から単結晶の調製が行なわれ、得られる単結晶の形態、単結晶生成に及ぼす溶媒効果が検討された。電子顕微鏡による観察によるとデカリン溶液から生成した結晶は円形であるがその他の溶媒から得られたものはいずれも菱形の明確に定義できる単結晶である。電子線回折によるとデカリン系で得られた円形の結晶は多数の小さい微結晶が層状に積み重ねられて形成されたものと考えられ、またX線回折図によるとこの微結晶は他の溶媒から得られた単結晶と異なった結晶変態であることが指摘された。次にはこのようにして得られた単結晶について、第2篇第3章で用いたと同様の方法で表面自由エネルギーの評価が行なわれた。この場合の結論もポリエチレンに関するそれと同様で、溶媒の分子容が大きい程、また溶媒が不良溶媒である程、折りたたみ面の規則性は良好である。

第2章はP4MP1単結晶のDSCによる融解過程に関する研究である。デカリンから生成した単結晶のみについては80°C付近に吸熱ピーク(ピーク1)が現われるが、これは結晶変態間の固体-固体転移に対応する。125°C付近にはすべての単結晶について極めて小さい吸熱ピーク(ピーク2)が現われるが、この帰属は明らかでない。より高温の領域では相互に分離できない二つの吸熱ピーク(ピーク3, ピーク4)が現われ、この二つのピークの位置および吸熱量は結晶化条件および加熱速度に依存する。DSC分析はCo⁶⁰- γ 線を照射した試料についても行なわれ、被照射単結晶で得られた結果を考慮した考察によれば、ピーク3はもとの単結晶の部分融解によるもので、ピーク4はもとの単結晶の部分融解と再結晶化により形成されたより厚い層厚の結晶の融解によるものであることが指摘される。

論文審査の結果の要旨

高分子の希薄溶液から明確に定義される再結晶が生成するという事実は比較的最近確認されたものであり、単結晶中で分子鎖がいわゆる折りたたみ鎖構造をとって配列するという事は高分子の微細構造ならびに物性の分野に多くの問題を提供するものである。本論文では最も規則的な構造をもつポリエチレン、嵩高い側鎖を有するポリ-4-メチル-ペンテン-1、ならびに分岐度、立体規則性の異なるポリ塩化ビニルについて、各種の溶媒系から単結晶をつくり、等温結晶化時における単結晶の層厚の変化、アニーリングによる層厚の変化、溶媒効果、高分子構造と単結晶の形態の関係などについて検討したもので、本研究の成果は次のようにまとめられる。

- 1) 大型カラムを設計製作し、これを用いて結晶性高分子について大量の分別物を取得する方法を確立した。
- 2) 等温結晶化時における単結晶の層厚の変化を、重合度分布の鋭いポリエチレンを用いて検討し、層厚が結晶化時間ならびに重合度に依存しないことを確かめ、観測される層厚が速度論的に導かれる生長核

の厚みにほぼ等しいことを指摘した。

3) 単結晶生成時における溶媒効果を、ポリエチレン、ポリ-4-メチル-ペンテン-1、ポリ塩化ビニルにつき、8種類の溶媒系から生成した単結晶の表面自由エネルギーを求める方法を用いて検討し、これまで未解決であった溶媒効果を明確に解明した。すなわち、溶媒と高分子との間の熱力学的相互作用が小さい程、また溶媒の分子容が大きい程、生成単結晶の折りたたみ面が規則的であることが明らかになった。

4) 重合温度によって高分子の分岐度や立体規則性が異なることが期待されるが、著者は90°Cから-75°Cの範囲で重合温度を変化させてポリ塩化ビニルを調整し、分岐度、立体規則性について精密な定量を行ない、重合温度の低下とともに分岐度が減少し、またシンジオタクティシティが増加することを指摘し、ポリ塩化ビニルの分子構造解明に大きく寄与した。さらにこれらの試料を用い単結晶の調製を試み、-75°C重合物で単結晶の生成を確かめ、結晶化における分岐度、立体規則性の効果を明らかにした。

5) 溶液中における等温結晶化により取得した単結晶を結晶化温度より高い温度でバルクでアニーリングし、層厚の変化を結晶化温度、アニーリングの温度および時間の関数として検討し、等温アニーリングの過程における平均層厚の変化は、単結晶層厚に分布があり、この分布が初期の段階における部分融解と再結晶化の過程と続く段階における厚化核生成と鎖の縦方向移動の過程とによって変化すると考えることにより、無理なく説明できることを明らかにし、層厚分布の変化について具体的な説明を与えている。

以上のごとく、本論文は単結晶生成における高分子構造、溶媒の効果、単結晶の物性について詳細に検討し、これまで未解決であった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。