

氏名	葛良忠彦
	かつらただひこ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第365号
学位授与の日付	昭和49年5月23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	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	オレフィン系コポリマー結晶の不完全性に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 小林恵之助 教授 西島安則 教授 小野木重治

論文内容の要旨

この論文はもともと完全度が低くバラクリスタルと考えられている高分子結晶の性状を明らかにするために、ポリオレフィン系高分子結晶内に人為的にショットキー型欠陥に準じる負欠陥とフレンケル型欠陥に準じる正欠陥を導入し、これらの欠陥がもたらす格子不整につき比較検討し、特に实际的に重要なランダムコポリマーにおいて正欠陥が結晶内に存在することをエチレン・プロピレン・コポリマーについて始めて実証するとともに、正欠陥近傍の格子の乱れについて精しく追求したものであって、これらをまとめて序論、概要、第1部1章および第2部4章からなっている。

序論では、高分子結晶は結晶非晶の二相モデルに従うものとされてきたのに対し、近年バラクリスタル説が受け入れられる情勢となったが、これに関する実験的証明がほとんど無いことを述べている。

第1部第1章はポリエチレン、アイソタクチック・ポリプロピレン、アイソタクチック・ポリブテン-1の結晶に電子線照射し架橋を生ぜしめて負欠陥を導入した場合と、前二者を部分塩素化した後結晶化し正欠陥を導入した場合とにつき、まず融点降下と欠陥数との関係から両種の欠陥とも結晶内にランダムに包含されていることを認め、次にX線回折により両欠陥とも格子間隔の増大をもたらすが、格子の歪みは負欠陥では遠距離に及ぶに対し、正欠陥では局在的で、ホーゼマンの分類に従えば前者は第2種の格子乱れ後者は第1種の格子乱れに近いことを明らかにし、両欠陥の性格の違いを指摘した。

第2部は工業的に重要なエチレンプロピレン・ランダムコポリマー結晶の不完全性に関する研究であって、この場合プロピレンのメチル基が正欠陥として格子を乱している。

第1章は、まずランダムコポリマーの調製法と赤外吸収スペクトルによる組成分析を述べ、部分塩素化物では困難であった実測密度とルラント法によるX線の結晶密度を比較したところメチル基の増加とともに両者ともに低下することが認められ、実測密度がほとんど低下しない電子線架橋の負欠陥とは著しく異なることが認められたが、一方この結果だけではコポリマーの固体構造を従来の2相モデルでも説明し得なくもないことを指摘している。

第2章は、メチル基が結晶内に包含されていることの証明に関してあり、まず融点測定によれば100炭素鎖原子当り4個のメチル基側鎖までは結晶内にランダムに配位していることを示し、次にコポリマー結晶とポリエチレンにアタクチック・ポリプロピレンを混合したものの結晶について実測密度、X線の結晶密度、両者から求めた結晶化度を比較し、混合物では完全に2相モデルで説明できるに反しコポリマーでは格子に乱れがあるとしなければ説明できないことを明らかにし、これを補強するものとして、赤外線吸収スペクトルの 725cm^{-1} 近辺の CH_2 ロッキング振動による吸収バンドの分裂および遠赤外領域 71cm^{-1} における結晶バンドのシフトをコポリマーと混合物について測定し、コポリマーではメチル基側鎖が結晶内に存在することを明らかにしている。

第3章は、正欠陥としてのメチル基側鎖がどのような格子乱れをおこしているかを実測的に追求した結果を述べており、X線回折のプロファイルをまずホーゼマン法つづいてルラント法により精密に解析することにより、第1種の格子乱れ(格子欠陥によるひずみが近距離にしか及ばないもの)、第2種の格子乱れ(ひずみが遠距離に及ぶもの)および温度因子による乱れに分離し、コポリマーにあっては、第1種の乱れによる格子ひずみが第2種のそれに比してきわめて大であることを見出し、これを確認するため規則格子に散乱強度の大きな欠陥がランダムに配位している光学マスクによりレーザー光でその回折像を結ばせX線回折像と比較し、プロフィールがよく似ているばかりでなく、欠陥の導入量とともに散漫散乱が著しく強くなる点で一致することを明らかにしている。

第4章は、コポリマー結晶内の正欠陥であるメチル基側鎖が主鎖であるポリエチレン分子鎖のコンホメーションにどのような変化を与えるかを推定しようとするもので、まずコンピューターによる内部ポテンシャルエネルギーの試算からメチル基近傍では平面ジグザグ構造をとることはエネルギー的に完全に無理であり、キック型も考えられずむしろジョグ型に近いコンホメーションが予想されるとし、赤外線吸収スペクトルおよびNMRのナローラインの解析結果は以上の推定に反するものでなく、NMRにより求めた易動性成分 F_m がメチル基の増加とともに急増することから、著者はレネカーがポリエチレンの低エネルギー点欠陥として提案した小さなジョグ型格子異常に類似の構造を考えるのが最も合理的であると推論して本論文を終結している。

論文審査の結果の要旨

高分子結晶は本来的に完全度が低く、ホーゼマンの提唱したバラクリスタル的性格が優勢であろうことは、近年多くの研究者の認めるところであるが、その積極的実証に乏しく、結晶内に含まれている欠陥の種類およびそれらの分布については推定の域を脱していない。そのため、いまだに古い結晶非晶2相構造が併行して考えられており、特にランダムコポリマーにあっては後者に従って固体構造が論じられている始末である。本論文の著者は現状打開のため、高分子結晶内に人為的に正欠陥負欠陥を導入し、それらの増減と観測諸量の変化とを結びつけ、性格のわかっている欠陥がどのような格子ひずみをもたらすかを明らかにするという方法を開発、これにより、オレフィン系ホモポリマーの結晶に電子線照射し架橋結合を固相で導入した場合は当然としても、溶液として部分塩素化した後結晶化せしめたものにあっても、含有塩素量と融点降下の対比から、異常点が結晶外に排除されることなく結晶内にランダムに配位されること

を始めて明らかにした。これは2相構造説に大きな打撃を与えるものと思われる。

また、ホーゼマンの取扱いに従いがい、X線回折プロフィールを比較検討し、これより負欠陥（架橋）と正欠陥（塩素）が結晶格子のひずみに寄与する様式が異なることを明らかにし、負欠陥の場合は架橋ポリエチレンについて既に検証せられている第2種の格子乱れ（長距離波及型）であるが、正欠陥の場合は第1種の格子乱れ（局在的）であることを見出した。これはオレフィン系高分子結晶では正欠陥の場合も架橋による負欠陥と同様な格子乱れを生起するとした先行研究者の予想をくつがえす結果である。つぎに正欠陥の研究により適した材料として、エチレン・プロピレン・ランダムコポリマーの結晶を選び、まずメチル基側鎖が主鎖の100炭素原子当たり4個までは確実に結晶内に欠陥として含まれることを明らかにし、つづいてきわめて精密なX線回折をこのコポリマーにほどこし、ホーゼマン・プロットとルラント法の功妙な組合せにより両種の格子乱れのほかに熱振動による格子乱れの量まで、それぞれ妥当な値を算定するのに成功している。

この温度因子を除けば、ランダムコポリマー結晶に含まれている格子乱れは局在型の第1種のものが圧倒的であるが、著者はこの局在格子乱れをメチル基側鎖近傍のポリエチレン鎖のコンホーメーションの変化によるものと考え、コンピューターによりポテンシャルエネルギー分布図を多くえがかしめ、それらの比較検討からメチル基近傍ではポリエチレン鎖は平面ジグザグ構造を到底とり得ず、キック型のコンホーメーションも無理で、エチレン鎖数個よりなる小さいジョグ型の格子乱れとするのが妥当であるとの結論に達し、これを裏付けるものとして、別に測定した赤外および力学的緩和スペクトル、NMRのナローピークの解析結果を挙げているが、いずれも直接証明に欠けており、この結論を推定に終らしたのは残念である。

以上を要するに、この論文はオレフィン系高分子結晶内に負欠陥正欠陥を人為的に導入しそれらの格子乱れに及ぼす影響の差異を明らかにし、正欠陥の場合ホーゼマンのいう第1種の格子乱れを生じるとの新知見は高分子結晶の本質を考える上に重要な貢献であり、工業上、学術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。