

氏 名	原 哲 彦 はら てつ ひこ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 520 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 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	<b>Determinations of Density-Difference and Degree of Crystallinity in Oriented Polyethylene by X-Ray Small-Angle Scattering</b> (配向ポリエチレンの密度差と結晶化度のX線小角散乱による決定)
論文調査委員	(主 査) 教 授 浅井健次郎 教 授 中井祥夫 教 授 端 恒夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

高分子試料を構成する結晶部分と非晶部分との共存状態では、それぞれの部分における密度差が電子密度の違いとして、X線の散乱図形にあらわれる。この点でX線小角散乱は、高分子試料の構造の研究に有用な実験手段であるが、その実験の精度は必ずしもよくない。

申請者は、延伸配向により所謂4点像を与える比較的規則性の高いポリエチレン試料を用いて、適当なスリット系と組み合わせたG-M計数管によりX線の小角散乱強度を測定し、数回の繰り返し計測による平均化によって、その強度測定の精度を0.5%以内に高めている。この上に立って、申請者は高分子試料の非晶部分に重点をおいて、その密度変化、及びそれに関連する構造変化を $-190^{\circ}\text{C}$ から $+125^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に亘って調べている。

結晶部と非晶部の積み重なった周期構造に基づく小角散乱の回折ピークを、高次にわたって観測することが可能であれば詳細なデータを得ることができるが、その繰り返し周期のゆらぎの為、普通は1次の極大を得るにすぎない。申請者は上記の方法により測定精度を高めた結果、2次のピークまでを検出し、1次と2次のピーク値の温度変化 $I_1(T)$ 及び $I_2(T)$ を基礎に解析を行なっている。

ある基準温度に $T_0$ に対する各温度 $T$ でのピーク値の比 $I_n(T)/I_n(T_0)$ を表わす式の中には未知数として $\Delta\rho_T/\Delta\rho_0$ ,  $t_T$ ,  $t_0$ ,  $g_1$ の四つの量が残る。ここで $\Delta\rho_T$ ,  $\Delta\rho_0$ はそれぞれ温度 $T$ , 及び基準温度 $T_0$ における結晶部と非晶部の密度差,  $t_T$ ,  $t_0$ はそれぞれの温度における非晶部分の体積分率,  $g_1$ は長周期のゆらぎの標準偏差を示す量である。このうち $g_1$ は回折ピークのひろがりから実験的にきめられるので,  $n=1, 2$ に対する二つの式から $t_T$ を消去すると $\Delta\rho_T/\Delta\rho_0$ を $t_0$ の関数として表現できる。融点に近い温度,  $T_H$ では非晶部の密度は融液の外挿値に近いと考えられるので, それを用いて $\Delta\rho_T/\Delta\rho_0$ と $t_0$ を同時に決定することができる。このようにして得た $t_0$ を基礎に小角散乱のピーク値の温度変化から $-190^{\circ}\text{C}$ から $+125^{\circ}\text{C}$ に亘る非晶部の密度, 及びその体積分率 $t_T$ を求め, 関聯する諸量を導出している。その結果を, 温度を横軸にとったグラフ上にプロットしてみると, たとえば非晶部の比容 $V_a$ を示す線は,  $-123^{\circ}\text{C}$ ,  $-35^{\circ}\text{C}$ ,  $28^{\circ}\text{C}$

にそれぞれ折れ曲り点の存在することが明らかとなった。このうち低温の二つは従来粘弾性の実験から推定されていた $\gamma$ 及び $\beta$ 転移点に対応するが、室温付近のものは今回の実験においてはじめて見出されたものである。

このように非晶部の比容が、それぞれの温度域において異った膨張係数を示すことが明らかにされたことは、一口に非晶質とは言っても、それぞれの間にはたとえば分子鎖のパッキング、或は分子運動の状態に変化の起ることを示唆するものとして興味深い。

55℃以上の温度域においては  $I_n(T)/I_n(30^\circ\text{C})$  は1次と2次に対するそれが分離する。これはこの間長周期 $L$ と  $g_1$  は殆んど変わらず密度差  $\Delta\rho$  と体積分率  $t$  が変化するものとして説明可能で、この温度域において結晶部分の表面が融けて非晶部分にくり込まれるという boundary premelting のモデルに対して支持を与える結果となっている。

以上特徴的な点について説明したが、本論文は高分子固体中の非晶部分に関する直接的情報を与えるものとして重要である。

参考論文は何れも実験手段としてX線回折法を用い、高分子試料の構造、結晶組織について研究を行なったものであり、本論文に関係の深い一連の仕事である。

### 論文審査の結果の要旨

固体高分子は結晶部分と非晶部分に大別され、そのうち結晶部分の構造については明らかにされているが、非晶質部分の状態については殆んど明らかにされていない。たとえば所謂「結晶化度」を密度測定から推定する場合、結晶部の密度はX線解析によって決定できるが、非晶部の密度は単に融液に対する値の外挿によって推定するしかなかった。X線小角散乱法は結晶部と非晶部の積重なった周期構造の研究に活用されているが、その統計的変動と、非晶部の密度の不確定性の故に、単に平均周期をきめる程度の結果を得るにすぎなかった。

申請者は回折X線強度の測定に特別の工夫をこらし、測定精度を0.5%以内におさめ、小角散乱の2次のピークまで検出することができた。これらのピーク値  $I_1, I_2$  及び繰返し周期を $-190^\circ\text{C}$ から $+125^\circ\text{C}$ の広い温度範囲に亘って測定することにより、結晶部分と非晶部分との密度の差、 $\Delta\rho$  の相対変化  $\Delta\rho(T)/\Delta\rho_{T=T_0}$  ( $T_0$ :基準温度)を出している。小角散乱のn次のピークの強度  $I_n(T)$  の相対値  $I_n(T)/I_n(T_0)$  の式の中に含まれる未知の量を、直接測定量と共に実験値を用いた図式解法により得られた結果を併用して決定し、 $\Delta\rho$  の温度依存性を明らかにしたことは、論文中最も注目すべき部分であり、この結果非晶部分の構造変化に対応すると思われる幾つの特異点を見出している。このうち $-123^\circ\text{C}$ 及び $-35^\circ\text{C}$ のものはこれまでの粘弾性の実験によって裏づけられた $\gamma$ 及び $\beta$ 転移に対応する。然しこのようにX線回折による解析により直接的に非晶部の状態変化を指摘することができたことは注目に値することである。更に $+28^\circ\text{C}$ に新しい転移点が見出されている。類似の現象は polyoxymethylene について知られているが、恐らく $\alpha$ 分散の複合構造に対応するものと思われる。

この三つの転移点によって、一口に非晶質と言っても、前記の温度範囲において状態の異った四つの領域に区分され、最も高い温度域は過冷却液体につながる部分であるが、それ以下の三つの領域では非晶部

の膨張係数は順次小さくなっていて分子鎖の集合状態に変化のあることを示している。

其の他1次と2次のピーク値の温度依存性の違いから55℃以上融点に至る温度域で、結晶化度(1-t)及び密度差 $\Delta\rho$ が変わる一方、繰返し周期Lは殆んど変化ないことを明らかにし、部分融解(boundary pre-melting)説に支持を与えている。

このように非晶部の構造変化について直接的検証に基づく知見を加えたことは、高分子物質の物性研究に役立つものである。其の他の参考論文も一貫して高分子試料中の組織変化のミクロな説明を与えるなど、X線解析を主体とした研究でこの方面における申請者の研究能力を示すものである。

よって、本論文は固体高分子の構造の研究に関し価値ある寄与をなすもので、理学博士の学位論文として価値あるものと認める。