

氏 名	朝 日 孝 尚 あさ ひ たか なお
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 830 号
学位授与の日付	昭 和 59 年 1 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	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	The Hexagonal Phase and Melt of Low Molecular Weight Polyethylene (低分子量ポリエチレンの六方晶相と融液相)
論文調査委員	(主 査) 教 授 淺 井 健 次 郎 教 授 中 井 祥 夫 教 授 遠 藤 裕 久

### 論 文 内 容 の 要 旨

ポリエチレンの結晶構造は、通常 orthorhombic のものが得られ、常圧下では、融点まで安定である。然し約 3.5 kbar 以上の高圧下で加熱すると、融点近くで orthorhombic から hexagonal へ転移する。しかしこの hexagonal 相は、分子鎖の横方向の packing に関しては、長距離秩序が存在し、X線回折に対しても明瞭な Bragg 反射を与えるが、分子鎖方向には乱れて、周期性が失われるという特異な構造で、しかもこれは融点下の或温度範囲で安定であり、相転移も可逆的である。

申請者の論文は、高圧下で hexagonal 相の現われる条件を、主として分子量依存性の面から追求したものである。即ち実験としては、分子量 1,000, 2,000, 6,500 及び 16,000 の 4 種類の分別試料と、2 種類の硝酸処理物について、高圧下における構造の温度変化を X 線回折により観察し、相転移の有無を調べて、相図を決定したものである。この結果明らかになった点を要約すると、

- 1) 分子量 1,000 及び 2,000 のものは 10 乃至 15 kbar 以下の圧力範囲では ortho-hexa の相転移を示さないが、6,500 以上になると hexagonal の region が現われる。
- 2) 後者については、ortho-hexa の転移温度は分子量 6,500 と 16,000 で殆ど変らないのに対し、hexagonal 相の融点は 6,500 の方が 10~15℃ 低い。即ち、hexa-melt の転移温度には分子量依存性がある。
- 3) 分子量の小さいものでもこれを硝酸雰囲気で処理すると、ある圧力以上で hexagonal 相が現われる。また、常圧下における融点も未処理物に比し約 10℃ 高い。

との 3 点にまとめられる。1) と 2) からポリエチレンの hexagonal 相は大体分子量 6,000 以上のものについて認められ、短い分子については出現しない事が確認されたが、申請者はこれを融点、 $T_m$  と転移点、 $T_i$  の分子量依存によって説明できると考えた。

即ち Flory 等によって提唱された分子鎖のエントロピーに関する理論によれば、conformation の変化に基づくものに加えて、分子鎖末端の“unpairing”の寄与を考慮する必要がある。この効果によって、無限長の分子鎖に対する極限の融点を基準としたとき、この温度と有限長の分子鎖の結晶の示す融点  $T_m$

との差を計算すると分子量1,000では40.4℃, 2,000では21.8℃となるのに対し, 6,500では7.0℃, 16,000では3.3℃となって, 実測された広い圧力範囲における融点の分子量依存性をよく説明する結果を得た。

これに対し, ortho-hexa の固相間転移の場合は, “unpairing term” の寄与がないため, この転移温度  $T_i$  は殆ど分子量依存を示さない。この結果分子量1,000と2,000の場合は,  $T_m$  が  $T_i$  以下となる為 hexagonal 相は現われなくなる。

このようにして hexa 相の分子量依存性の実験による確認と, その説明に成功した。また, 硝酸処理によって分子鎖を切断したポリエチレンは, 分子量が小さいにも拘らず hexa 相を示すことについては, この場合化学処理によって分子鎖末端に COOH 基ができ, この為各分子間が水素結合で結ばれ, 統計的に見れば melt 状態でも分子量の大きな場合と同じエントロピーを有することとなる。この結果実験の 3) でも示されているように融点も上り,  $T_m$  が  $T_i$  を上廻って hexagonal 相が観察できるようになる。

申請者は赤外分光による観察結果をもふまえて上述の如く推論した上, これを裏付けるため, より分子量の小さい, 炭素数20のディカルボン酸について, 同じく高圧下での温度変態をX線で調べた結果, 予想通り ortho から hexa へ転移する事を確認し, その相図をも完成した。

このようにしてポリエチレンの特異な hexagonal 相の現われる理由を, 分子鎖長依存の面から明らかにした。参考論文は, その前駆となる論文で, hexa 相における分子運動の励起によって, 結晶の接合成長がおり, ラメラの厚みがふえることを, 電顕観察の結果を基礎として推論したもので, 伸び切り鎖結晶生成のメカニズムの一つを明らかにしたものである。

### 論文審査の結果の要旨

ポリエチレンの結晶は通常分子鎖の折りたたまれた folded crystal を形成するが, 高圧下で結晶化させると, 分子鎖の伸び切った所謂 “のび切り鎖結晶” が得られる。この事が Wunderlich 等によって見だされて後, 同じくポリエチレンが高圧下で, ortho-hexa の相転移を示すことが見だされ, この二つの現象の相関の有無を中心として, 国の内外で多くの研究が発表された。

しかし, i) 何故高圧下でのみ hexagonal が出現するのか。ii) 高分子の分子量の効果があるのは何故か, という二つの問題についての解答は永らく得られなかった。i) については最近一応熱力学的立場からの解釈がなされたが, ii) については, 一見相矛盾する実験も報告され, これらを含めた統一的解釈が待たれていた。

本論文はこの第二の点を解釈することを目的として, 先ず分子量の効果をはっきりと把握するため, 分子量分布の狭い, よく規定された試料について, 高圧下のX線回折という, 相転移の研究において最も直接的方法により, 相図を確定した所に第一の特徴がある。

第二の特徴は, 従来の研究が固相に重点がおかれていた方式を一旦離れ, 固一液の平衡という視点から, 従来見逃されていた液体のエントロピーに対する分子量効果を取り上げ, これまでの実験データを基礎として, 融点に及ぼす分子量の効果を計算し, 自らの実験結果と対比してその推論の妥当性を立証したことである。

さらに, その延長として, 硝酸処理によって分子鎖を切断したポリエチレンが, 分子長の短いに拘らず

高圧下で hexagonal へ転移する理由を, melt における分子会合の結果として赤外分光の実験データを基礎に説明したのみならず, 化学的に純粋なディカルボン酸についての実験を行って, この結論を完全に裏付けたものである。

このようにして, 本論文は, 正確な実験を基礎に, 多年の懸案を解決したものである。また参考論文は一篇であるが, ポリエチレンの高圧相において, 分子鎖方向に起る活発な分子運動の結果として, 固相での結晶の接合成長の起っている事実を定量的に把握したもので, ポリエチレン高圧相における分子運動を解明する上で注目すべき研究と言える。

以上の結果を含めて判断するとき, 本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと判定する。

なお, 主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし, これに関連した研究分野について試問した結果, 合格と認めた。