

氏 名	長 澤 俊 夫 なが さわ とし お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 154 号
学位授与の日付	昭 和 44 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	工 学 研 究 科 繊 維 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	高 分 子 結 晶 の 構 造 と 力 学 的 性 質 に 関 す る 研 究

論文調査委員 (主 査) 教 授 小林恵之助 教 授 堀 尾 正 雄 教 授 小野木重治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子結晶の特質に着目し、結晶性高分子固体の微細構造とその力学的性質の関係を解明する目的で行われた一連の研究をまとめたもので、序論および5章14節からなっている。

序論では高分子結晶の概念が近年ゆらいている事情を述べ、低分子やイオン、金属の結晶と画然と相違する点は、不完全な準晶状態にあるとして、これを以下の主題にすえている。

第1章はまず準晶状態の存在を立証するために行なった実験結果とそれに基づく理論的考察を中心にのべている。結晶化度の高いポリエチレンに電子線照射をし、結晶内に架橋その他の欠陥を導入すると、X線的に結晶融点の降下が認められ、平均面間隔が拡大し格子定数の不斉が著しく増加するが、一方密度測定によれば体積変化をほとんど生じていず、欠陥の導入が格子に広範囲の歪みをもたらすこと示した。高分子は鎖状であるため本質的に結晶内に格子欠陥を含有する濃度が大であるが、鎖状（共有結合）であることは同時に結晶に著しい力学的異方性を与えている。著者はこれらの特徴を考慮した力学的模型につき近似計算を行ない、ポリエチレン結晶の場合1個の欠陥は等方性結晶に比して10倍以上もの広範囲に格子不斉を生じるとの結果を得た。照射試料の電子顕微鏡像およびX線回折図の変化は、この推算が量的になり正しいことを示している。

第2章は高分子の熔融製膜過程中の結晶生長機構を取扱ったものである。剪断応力または引張り応力下で結晶化せしめ得るのは高分子の特質の一つであるが、このために特種な結晶配向が現出し成形品に力学的異方性を賦与している。著者はインフレーション法製膜装置に8mmシネ撮影機と複屈折測定光学系を可動的にとりつけ、ポリエチレン、ナイロン-6、ポリブデン-Iの製膜中の樹脂変形速度分子配向度等を計測した。変形率最大点での分子配向はわずかであるが、結晶化点に達すると配向度が急増することが明らかとなり、従来推定されていたレオロジカル効果や温度勾配の寄与は結晶配向に直接的でないことが判った。種々の条件下で製造された膜を、X線回折、X線極図形、電子顕微鏡、光学顕微鏡で検討した結果、薄板晶が成形方向にらせん成長していることが確認され、これと上記の配向挙動を合わせ考える

と、高分子熔融物が変形をうけた際わずかに配向した分子が結晶核となり、この核はらせん転位を内蔵し成形方向にならびつつ結晶生長を促進するとの解釈を著者は採っている。

第3章および第4章は、結晶性高分子固体の変形時における力学的挙動をその構造との関連性において論じたもので、第3章では高分子鎖がおりたたまれて生成する薄板（ラメラ）晶の力学的性質を、試料変形数%以内の範囲で測定した結果についてのべている。試料には第2章で扱った結晶配向のよいポリエチレン・インフレーション膜を用い、シンチレーション計数管による迅速走査X線回折計を試作し、1回折ピークを約15秒で測定できるようにしている。25°Cで167kg/cm²の荷重を加えた場合では、約40秒後に<110>方向の格子歪みが最大（0.4%）に達し、その後時間とともにやや低い一定値（0.3%）に収斂するようであり、除重後も試料全体の回復よりはるかに速いなお分分の遅延を示すという興味ある事実を見出している。このように高分子結晶が完全弾性体でなく粘弾性的に挙動することを、著者は結晶の異方性と不完全性に帰因するものと考えている。この観点をさらに進め、インフレーション膜および球晶構造よりなる膜について、各結晶面方向の弾性率およびポアッソン比をX線的に求め、応力分布が他の材料の場合にくらべ複雑である様相を明らかにし、弾性率の大きい結晶面方向に応力負担が多くなるよう結晶の回転が生じることを指摘している。

またインフレーション膜に数%以内の繰りかえし変形を多数回加えた場合、薄板晶の方位によって変形挙動が著しく異なり、分子鎖のときほぐしを伴うネッキング、微結晶（ドメイン）間のずりあるいは結晶のたわみによる格子不斉の誘発等の不可逆変形（疲労）が、方位に特徴づけられて生起することをX線を回折および電子顕微鏡像の変化から明らかにしている。

第4章は、高分子結晶の高次構造として最も普遍的である球晶の大変形に関するもので、電子顕微鏡的に追跡した結果を述べているが、ポリエチレンの場合、常温では折たたみ分子鎖のときほぐしが主体であり、高温（95°C）では結晶間および結晶内すべりが大部を占めることを観察している。また球晶内でも方位によって変形挙動が著しく異なることを認め、引張り方向の円錐内では分子鎖のときほぐしが容易におこり、従って常温での変形はまずこの部分に集中し、これと直角方向の輪帯では結晶のたわみ、回転、すべりが優先し、そのため高温時の変形はこの輪帯が主として担当する。これらの異方的変形挙動を解析するため、球晶の半径方向と同等な構造がインフレーション膜の成形方向と直角な方向に存在することに着目し、後者について剪断応力と垂直応力に対応するコンプライアンス等種々な力学的パラメーターを実測により求め、これらを球晶の各部位にあてはめることによって、球晶変形の異方性および温度による変形機構の転換を極めて合理的に説明している。

第5章は二種の結晶性高分子を混合した固体の構造とその変形過程をとり扱ったもので、ポリエチレンとポリプロピレンの混合溶液から析出した薄膜では、ポリエチレンでは50%以上、ポリプロピレンでは70%以上の場合、それぞれの成分が球晶構造をとる基質となり、延伸すると基質の変形が優先し、島状に分散している少量成分の配向は遅れることが見出されている。物質による配向過程の相違は、薄板晶の形状に依存することが指摘されており、混合固体の力学的性質に及ぼす高次構造の影響を解明する手がかりを与えている。

論文審査の結果の要旨

高分子結晶の本態については今日なお解決していない。相反する2つの立場、すなわち結晶と非晶の2相混在と見るか不完全な準晶状態の単一相と見るかに大別されるが、いずれもまだ仮説の域に止まっている。本論文は、後者の観点から結晶性高分子固体の構造とその力学的性質の関係を究明しようとしたもので、著者が最も努力したのは提唱者の Hosemann が為しえていない準晶状態の実在証明である。

Hosemann により「第2種の格子乱れ」と定義されながら、その実測がなおざりにされていた格子不斉の存在を確認するため、著者はX線回折における1次および2次反射の半価幅と反射角の関係を検討するという、行われるべくして未だ高分子結晶に適用されていなかった技法と、試料を電子線照射し結晶内に任意に欠陥を導入するというすぐれた着想を併用し、これに初めて成功している。さらに著者は、Statton 等が単純に幾何学的な説明を与えているに過ぎない格子欠陥の高分子結晶に及ぼす影響を、X線的に実測した格子の力学的パラメータを用い、いかに広範囲に格子不斉が誘起されるかを推算し、この原因が高分子結晶の一大特質である力学的異方性にあることを指摘した。これは高分子結晶の本態解明上はなほ重要な寄与である。

次いで著者は高分子およびその高次構造の変形時における力学的諸挙動を類別して観察計測し、それぞれの変形機構に構造を対応せしめているが、ここにおいても非晶部の混在という想定を排除し、インフレーション膜について得た力学的パラメータを組み合わせることによって、複雑な球晶の変形過程を巧妙に再現するに成功している。これは塑性変形を2相モデルによらず説明できることを示した一範例といえよう。

また著者はインフレーション膜の製造過程を追跡し、従来考えられていた流動による高分子鎖の配向がそのまま固定されるのではなく、剪断応力による分子配向がらせん転位を含む核の生成を促進し、これに伴う結晶のらせん成長の結果、配向が著しく増加するものであることを明らかにした。これはレオロジカルな効果や温度勾配にとらわれていた成形過程の観念を一新する重要な意義をもっている。

以上のように、この論文は高分子結晶のパラクリスタリン状態を初めて実証的に明らかにし、これを基盤として高分子結晶およびその高次構造の力学的挙動を一貫的に説明し、また応力下における配向結晶化過程の実態を明らかにする等、学術上、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があるものと認める。