

氏 名	小 田 隆 お だ たかし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 178 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 9 月 24 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	ポリエチレン球晶の変形機構について

論文調査委員 (主 査) 教授 河合弘迪 教授 西島安則 教授 小林恵之助

論 文 内 容 の 要 旨

結晶性高分子は二、三の例外を除いて、その固化に際する環境条件を反映した結晶高次組織をもっている。本論文はそのうち構造の最もよく研究され、かつ最も基本的なポリエチレン球晶を例にとりて、その変形機構を実験的に追求したもので、全編3部、10章よりなっている。

第1部はポリエチレン皮膜の一軸延伸にともなう微結晶および非晶鎖セグメントの配向挙動をX線回折および複屈折の同時測定より評価する方法を確立し、低密度ポリエチレン皮膜の一軸延伸にともなう微結晶三主軸および非晶鎖セグメントの配向挙動を広範囲の延伸領域にわたり観測し、さらに球晶組織のより明確な高密度ポリエチレンあるいはより不明確なエチレン-プロピレンランダム共重合体の延伸配向挙動との比較を行なったものである。

すなわち著者はまず配向単位の三次元空間における配向分布を定量的に評価するため、配向分布関数を三あるいは二変数の球面調和関数に展開し、主として展開第二次項の係数より二次の配向係数を定義し、微結晶三主軸および非晶鎖セグメントのこれら配向係数をX線回折および複屈折の同時測定より決定する実験的方法について詳細に論じている。

次に低密度ポリエチレン皮膜の室温における一軸延伸および伸張状態からの緊張弛緩による弾性自由収縮にともなう巨視的な変形挙動と微結晶三主軸および非晶鎖セグメントの配向挙動が密接に関連していることを示している。ここで注目すべきことは比較的low伸張領域において、結晶c軸（分子鎖軸）に対し相互に直交している結晶aおよびb軸の負配向挙動が顕著に相違することである。

結晶c軸の延伸軸に対する正配向はc軸が分子鎖軸であることより容易に理解されるが、結晶a軸のb軸に比較して優先的な負配向性は微結晶が非晶鎖マトリックス中に分散されているという古典的ないわゆる総状ミセル構造の変形機構では理解されないことで、ポリエチレン皮膜に認められる板状ラメラ晶が発生核を中心に放射状に生長（その生長方向は結晶b軸）した結晶高次組織（球晶組織）の変形機構を通じ解釈すべきことを主張している。

さらに著者は以上の実験的知見を確認するため、球晶組織のより明確な高密度ポリエチレンおよびより不明確な低結晶性のエチレン-プロピレンランダム共重合体皮膜の一軸延伸にともなう微結晶三主軸の配向挙動を検討し、前者においては配向挙動は低密度ポリエチレンに得られた挙動と定性的に一致するが、後者の配向挙動では結晶 a 軸および b 軸の負配向性の相違は全く見出されず、その挙動は Kratky により提出されたいわゆるフローティングロッドモデルの挙動によく一致することを示している。すなわち結晶性高分子固体内に球晶組織が存在する場合、結晶分子鎖軸は延伸にともない正配向性を示すが、それに直交する二軸はいずれも負配向性を示し、その内球晶の生長軸（半経軸）の配向が他の結晶軸の配向よりおくれ、その原因は半経軸の配向が正および負の互に相殺する少なくとも二つの配向機構に依存することを推定している。

第2部はポリエチレンの結晶高次組織、特に球晶の変形機構を解明し、第1部に得られたポリエチレン皮膜の延伸初期に観測される結晶 a 軸および b 軸の特異な負配向挙動を理解しようとしたものである。

すなわち著者はまず従来のポリエチレン球晶の形態学的研究および変形機構に関する知見を展望し、皮膜の一軸延伸にともなう球晶変形の可能な様式を整理分類している。ついで皮膜の一軸延伸にともなう球晶の寸法変化を、数 10μ 程度の大きさの球晶を容易に与えるポリブテン-1については光学顕微鏡を用い、一方数 μ 程度の球晶を含むポリエチレン皮膜については偏光光散乱法によってそれぞれ観測を行なっている。結果としては球晶の寸法変化が皮膜のポアソン比を0.5とした巨視的変形率と一般により一致を示すこと、すなわち非圧縮性のアフィン変形則の充分に成立することを確認している。

次に著者は以上のアフィン変形則に基づいて皮膜の一軸延伸にともなう球晶変形のモデル的考察を行なっている。すなわちすでに提出されている Wilchinsky および Stein らによる三種の球晶変形モデルと新たに著者の提出したモデルによる皮膜の一軸延伸にともなう微結晶各主軸の配向挙動の比較検討を行なったものである。Wilchinsky のモデルでは結晶 c 軸を配向軸としたアフィン変形モデルであり、基本的には Kratky の変形モデルと相違せず、結晶 a 軸および b 軸の相違した負配向性は記述できない。一方、Stein らの二種のモデルは球晶を構成する結晶ラメラを配向単位としたアフィン変形モデルであり、さらに結晶ラメラの配向にともなうラメラ軸に沿うマイクロネッキング（折りたたみ分子鎖のラメラ軸方向へのほどけによる折りたたみ分子鎖結晶より束状分子鎖結晶への結晶転換）およびラメラ間連結鎖の緊張にともなう結晶ラメラのラメラ軸まわりの捩れ機構を導入したもので、結晶各主軸の配向挙動を巧みに説明しているが、未変形球晶において約50%程度の束状分子鎖結晶の存在を仮定する必要がある、現在のポリエチレン球晶の形態学的知見とは必ずしも一致しない。これに対し著者は Stein らのモデルと同様結晶ラメラを配向単位に採っているが、ラメラ中の微結晶 a 軸および b 軸まわりの回転機構を導入している。後者の回転機構は Stein らのモデルと同様ラメラ間連結鎖の緊張によるラメラ軸まわりの回転トルクを考慮したものであるが、前者の回転機構はラメラ間の相互滑りによる主としてラメラ面に沿うラメラ軸方向の剪断力の影響を考慮したもので、このモデルにより皮膜の一軸延伸にともなう結晶各主軸の特異な配向挙動を定量的に記述することに成功している。

第3部は第2部に著者の誘導した球晶変形モデルにおける球晶内結晶ラメラの変形機構をさらに詳細に検討するため、種々の試料について環境条件を変化し実験的検討を行なったもので、第2部に提出した球

晶変形モデルをさらに拡張一般化している。

まず延伸温度の影響として温度の上昇とともに結晶 a 軸および c 軸の配向性が低下するとともに、それぞれの延伸—伸張弛緩にともなう配向ヒステリシスが反時計方向およびその逆に変化すること、これらの傾向がポリエチレン結晶の結晶 a 軸の熱膨張係数の急増する一種の結晶転移温度以上において特に著しいことを指摘している。これらの結果から結晶 b 軸まわりの回転機構は結晶ラメラ軸まわりのラメラの振れのほだけ機構が主であり、延伸温度の上昇とともに結晶 (100) 面内分子鎖軸方向への結晶塑性変形が優位となり、見掛上結晶 b 軸まわりの回転を減少し、結晶 a 軸および c 軸の配向性を低下するものと結論している。

ついで膨潤下での結晶各主軸の配向挙動を低および高密度ポリエチレンについて詳細に検討を行ない、いずれも結晶 a 軸および b 軸の負配向性がほぼ等しくなり、配向挙動はむしろ Kratky のモデルに近づくことを指摘している。さらに電子線照射の影響を検討し、結晶 c 軸の配向性は照射量とともに増大し、一方 a 軸および b 軸の負配向性の差の減少すること、結晶各主軸の配向ヒステリシスが変化すること、さらに膨潤下においては上述未照射試料の場合に比しさらに結晶 a 軸および b 軸の負配向性が均等化されること等を認めている。皮膜に対する電子線照射による分子間架橋効果として、結晶ラメラ間連鎖鎖密度の増加および結晶ラメラ内の格子欠陥の増加の少なくとも二種の要因を考えるとともに、結晶ラメラ間連鎖鎖の緊張が結晶配向性に大きな役割を演じていることを考慮することにより以上の挙動を説明しうることを示している。

さらに著者は膨潤下での微結晶の配向挙動の特異性が結晶ラメラ内の微結晶の相互作用性の低下によるモザイクブロック化によると考え、第 2 部に提出した球晶変形モデルをさらに拡張したより一般的なモデルを提出している。すなわち結晶 (001) 面が向いあった二つの微結晶の中心を結ぶベクトルがアフィン変形則に従い、微結晶が他の微結晶あるいは非晶鎖により特別な制約を受けない場合には、このベクトル方向と結晶 c 軸は一致するものと仮定し、さらに結晶性が高くなり微結晶間あるいは微結晶と非晶鎖との相互作用性が増加すると結晶 a 軸あるいは b 軸まわりの微結晶の回転を伴うことを考慮したものである。この修正モデルにより第 3 部に得られた諸実験結果を統一的に説明し、結晶各主軸の配向挙動の環境条件による変化をモデルのもつ変形パラメータの変化を通じ定量的に記述理解しようとしたものである。

論文審査の結果の要旨

結晶性高分子は一般にその固体形成に際する環境条件を反映した結晶高次組織をもっている。本論文はその内微細構造の最もよく研究され、かつ高次組織の最も基本的なポリエチレン球晶を例にとり、その変形機構を実験的に追求したもので、全編 3 部、10 章よりなっている。得られた結果は結晶性高分子固体の一軸伸張に際する力学的性質を構造変化の過程とともに理解するのに役立つものと考えられる。

本研究によって得られた成果の内、従来の研究に対し寄与する点は次の 4 項目と考えられる。

1) ポリエチレン微結晶三主軸の配向分布の決定。一軸延伸皮膜中でのポリエチレン微結晶 (斜方晶系) の結晶三主軸の配向分布を X 線回折強度分布より厳密に決定する実験的手法を確立している。すなわち回折強度分布の各種補正因子の検討あるいは非晶散乱の除去のみならず、結晶 (110), (200) および

(020) 面からの回折強度分布の相互分離の手法を検討し、これらの回折強度のブラグ角分布がローレンツ分布（またはコーシナ分布）によって良好に近似され、またローレンツ分布のいわゆる半価幅が方位角依存性をもたないこと等を各種ポリエチレン一軸延伸皮膜について実験的に詳細に検討している。結果として各結晶面法線の三次元空間における配向分布を独立に決定し、それらより結晶各主軸の延伸軸に対する配向係数を配向分布関数の二あるいは三変数の球面調和関数への展開近似における第二次項の係数として決定する手法を確立している。

2) 高分子球晶のアフィン変形則に関する実験的検討。高分子球晶の変形が巨視的な皮膜の変形に対しいわゆるアフィン変形則に従うか否かについては従来種々の議論がある。著者は従来の研究が超薄膜における二次元球晶の変形を含め、球晶の寸法と皮膜の厚みとの間に必ずしも十分な注意の払われていないことを指摘し球晶寸法に対し皮膜の厚みの十分に大きい場合には、球晶の不均一変形を生じる場合は例外として、一般にアフィン変形則が十分に成立することを、比較的大きい球晶を容易に与えるポリブテン-1皮膜の顕微鏡観測および比較的微小な球晶を与えるポリエチレン皮膜の偏光光散乱強度分布の観測を通じて結論している。また比較的低結晶性のポリエチレン皮膜よりの光散乱強度分布が、従来 Stein らにより誘導された理想的球晶からの光散乱強度分布の理論的結果に比較しかなり相違することを指摘し、光散乱理論の修正を試みている。

3) ポリエチレン球晶の変形機構のモデル的表現-1。ポリエチレン皮膜の一軸延伸に際し、ポリエチレン微結晶の結晶 a 軸および b 軸は相違した負配向性を示す。これは結晶 a 軸および b 軸が結晶 c 軸（分子鎖軸）に互に直交していることを考慮すると、古典的ないわゆる総状ミセル構造の変形機構を考慮した Kratky のモデルでは説明されないもので、結晶高次組織すなわち球晶の構造を結晶 b 軸方向に成長した板状晶いわゆるラメラの放射状集合体とし、ラメラを配向単位に採った球晶のアフィン変形機構を考慮する必要性を暗示する。著者は単にラメラを配向単位に採ったアフィン変形機構は半微視的には妥当であっても、皮膜の一軸延伸にともなう微結晶三主軸の配向挙動を記述するにはラメラ内微結晶の再配向性を導入する必要があることを強調し、ラメラの相互配向にともなうラメラ間連結鎖の緊張によるラメラのラメラ軸まわりの回転（微結晶の b 軸まわりの回転）およびラメラのラメラ面に沿う〔010〕方向の剪断変形（微結晶の a 軸まわりの回転をとまなう結晶 c 軸のかたむき）を考慮した球晶変形モデルを提出、微結晶の配向挙動を定式化している。

本モデルは従来提出されている Wilchinsky および Stein らのモデルよりさらに現実的と考えられ、微結晶の配向挙動に及ぼす延伸温度の影響等をもモデルのもつ変形パラメータの変化を通じ巧みに説明しうるものである。

4) ポリエチレン球晶の変形機構のモデル的表現-2。前述の球晶変形モデルは一軸延伸に際するポリエチレン微結晶の配向挙動を定量的に記述するが、環境条件の変化、例えばポリエチレンのキシレンによる膨潤下の微結晶の配向挙動はむしろ古典的な Kratky のモデルによる記述に近く、この意味でモデルの拡張一般化を必要とする。著者は結晶高次組織の配向単位を結晶ラメラ自身に採るより、むしろ結晶 (001) 面の向い合った二つの近接微結晶の中心を結ぶベクトルがアフィン変形則に従うとし、環境条件あるいは高次組織の変化にともなう微結晶間の相互作用性の変化を記述しうるパラメータを導入し、上記

の球晶変形モデルの修正拡張を試み、より広範囲の実験結果の統一的説明に成功している。

以上を要する本論文は結晶性高分子固体の結晶高次組織、特にその内最も基本的な球晶組織の変形機構を実験的に詳細に検討したものである。結晶性高分子の力学的性質を結晶高次組織の変形機構を通じ理解し、また一軸延伸にともなう構造変化の過程の追求に役立つもので、学術的ならびに技術的に寄与する所が少なくないと考えられる。

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。