

氏 名	伊 藤 泰 輔
	い とう たい すけ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 59 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 38 年 6 月 25 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 織 維 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	高 分 子 の 結 晶 弾 性 率 に 関 す る X 線 的 研 究

論文調査委員 (主 査)
教 授 櫻 田 一 郎 教 授 岡 村 誠 三 教 授 堀 尾 正 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子結晶における分子鎖の主軸方向およびこれに直角方向の静的弾性率を、X線法を応用して求めた結果をまとめたものであり、緒言、本文9章および総括からなっている。

緒言において、著者は、高分子の結晶弾性率が高分子物質の基礎的に重要な性質の一つであり、とくに最近の米国における Dulmage らの研究結果 (1958) を参考として本研究に着手した旨を述べ、各章の研究内容の簡単な要約と紹介を行なっている。

第1章では実験方法が主として述べられている。すなわち、著者は、配向を与えた結晶性高分子試料に対し、滑車および分銅により試料を定荷重の状態に保持し、X線を投射し、応力方向に対して垂直な（あるいはほぼ垂直な）結晶格子面の面間隔のひろがり測定した。

この時の結晶領域にはたらく応力の値は、試料が多結晶体であり、実測は困難であるが、著者は、一応、試料に対し簡単な直列模型を仮定し、試料の応力がそのまま結晶領域にかかるものと評価した。しかし、この点に関しては、第8章、第9章において、再検討がなされている。次に著者は、一部は結晶性高分子試料のX線反射の非鮮鋭さに原因すると考えられる、面間隔のひろがり量の測定における相当量の測定誤差について説明し、多数の測定点を得ることによりその影響を少なくするように努めた旨を述べている。

第2章では、ポリエチレン (PE) およびポリビニルアルコール (PVA) に関し、配向のじゆうぶんと考えられるフィラメントあるいは繊維を試料として、分子鎖の主軸方向の結晶弾性率 (E_l) が求められた。その結果は次のとおりである。PE: $E_l = 240 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$, PVA: $E_l = 255 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 。これらの試料の結晶においては、主鎖の炭素骨格は完全に伸びた平面ジグザグ構造をとり、また分子鎖1本が結晶において占める有効断面積は約 $20 \text{ \AA}^2$ である。上に示されたように、著者は、PE および PVA に対する E_l の値が、非常に大きな数値を有する事実をまず明らかにした。これらは、結晶全体が C—C 共有結合からなるダイヤモンドに対する結晶弾性率 $550 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の約 $1/2$ に相当する。

第3章では、著者は、結晶領域において分子鎖がらせん構造を有するアイソタクチックポリプロピレン (PP), 同ポリスチレン (PST) およびポリオキシメチレン (POM) を試料にえらんで実験し、次の結果を明らかにした (10^4kg/cm^2 単位で示す)。PP: $E_l = 42$, PST: $E_l = 12$, POM: $E_l = 54$ 。したがって、これらの E_l の数値は、前章で得られた PE に対する結果の $1/5$ から $1/20$ に相当する低い値である。PST の E_l 値においては、実用の一般繊維試料が示す弾性率の値と同列の大きさであることがわかる。著者はさらに分子鎖の有効断面積の効果——たとえば PST のそれは $69.2 \text{\AA}^2$ であるが——を考慮に入れて、上述の結果に基づき、結晶において、PP, PST, POM の各分子鎖は、変形の初期に関し、PE 分子と比べ3倍ないし5倍伸びやすいことを結論した。POM の格子に対する主軸方向の応力—ひずみ図において、応力の値約 2500kg/cm^2 付近に屈曲点の現われる結果が得られたが、高分子の結晶変形に関して認められた興味ある事実と考えられる。

著者は、最初、一般的にもそう考えられるように、らせん構造の分子鎖からなる高分子結晶の主軸方向の低い弾性率の値が、らせん構造に特有な、骨格結合の内部回転機構に基づくものと考えたが、考察の結果、そのような考え方が必ずしも適当でないことを認めた。PP および POM に対する E_l 値を、結合の力の定数から計算によって求めた第4章においては、PP の場合、結合の内部回転機構の寄与をまったく考慮に入れなくとも、実測値をよく説明し得る計算結果の得られることが示された。

第5章では、ポリエチレンテレフタレート (PET), ポリ塩化ビニリデン (PVC l_2) およびセルロース (ラミー) (Cell.) に対して E_l が求められ、次の結果が得られている ($\times 10^4 \text{kg/cm}^2$)。PET: 76, PVC l_2 : 41.5, Cell.: 137。

次に第6章では、著者は、PE および PVA における、分子鎖の主軸に対して直角方向の結晶弾性率 (E_t) を、配向フィルムを試料とし、赤道面反射を測定することにより求めた。この場合にも一応直列模型の仮定がとられているが、著者自身も述べているごとく、直角方向の場合、これにはやや無理な点があり、これに関しては第9章で論議されている。以上の結果、各試料につき次の E_t 値 ($\times 10^4 \text{kg/cm}^2$) が示された。PE の (110) 面に対し: $4.3 (20 \pm 1^\circ \text{C})$, PVA の ($10\bar{1}$) 面に対し: $9.0 (25 \pm 1^\circ \text{C})$ 。したがって PE の E_t 値は、 E_l の値の $1/60$ の大きさであり、PVA の場合には $1/30$ の大きさである。高分子の結晶弾性率におけるこの著しい異方性の存在は、基本的には、主鎖方向の共有結合力と、直角方向の場合のファン・デル・ワールス引力の相違に基因するものであり、高分子結晶の成り立ちの特徴をよくとらえた結果である。PVA の E_t 値が PE に比べて2倍以上大きいのは、前者の結晶における鎖間の水素結合によるものと著者は説明している。

第7章においては、PP および POM について、次の E_t の結果 ($\times 10^4 \text{kg/cm}^2$) が示された。PP の (110) 面に対し: $2.9 (28 \pm 1^\circ \text{C})$, POM の ($10\bar{1}0$) 面に対し: $8.0 (28 \pm 1^\circ \text{C})$ 。

以上、実験結果の解析において、問題はその間に仮定されている試料の直列模型の妥当性如何である。著者は第8章において、この点に関し、組織を種々異にする試料につき、慎重に E_l 値の再測定を実施し、得られた結果が、試料にかかわらず測定誤差内で一致することを認め、この事実をもって、主軸方向に関する直列模型の適用性を強く支持する結果であるとしている。第8章においてさらに著者は、頂面および赤道面反射の干渉山の形の応力による変化を各試料について測定し、相当の応力状態において干渉山

の半価幅にまったく変化のみられなかった事実から、試料の各微結晶のひずみが均一に得られていることを推論した。また POM を試料とする 7°C および 21°C における測定において、主軸方向に関しては、測定温度の影響が、測定誤差内で認められないことを明らかにした。

第 9 章では、直列模型に基づく直角方向の Et 値 に対し、並列模型および改良型の並列模型による再吟味を行なっている。その結果、前章までに行なって来た直列模型による計算でも、ほぼ信頼し得る直角方向の結晶弾性率が求められる旨述べている。本章における、非晶領域に対する弾性率の計算の結果によれば、たとえば配向試料の直角方向においては、非晶領域の弾性率が、結晶領域の弾性率と大きさにおいて大して相違しないなど、今後重要と考えられる知見が含まれるものと考えられる。

総括において著者は、全章の結果における重要な特徴を説明している。

論文審査の結果の要旨

高分子物質、とくに実用的な意味において重要と考えられる結晶性の高分子物質の機械的諸性質に関しては、従来より多くの研究が行なわれているが、通常の試料が、非晶領域を含んだ多結晶体のかたちで得られるゆえに、それらの観測は、すべて、結晶、非晶の両領域の寄与に基づく試料全体としてのひずみの測定において成立している。したがって、高分子結晶の弾性的な挙動に関する研究は、それが高分子研究の上に基礎的に重要であると考えられるにもかかわらず、いまだじゅうぶん開拓されない状況にある。

著者は、米国 Dulmage らの研究を有力な参考となし、結晶領域のひずみを X 線法において測定することにより、種々の結晶性高分子試料を系統的にとりあげて、分子鎖の主軸方向 およびこれに直角方向の 2 方向につき、高分子結晶の弾性率を求めた。その結果、高分子の主軸方向の結晶弾性率は、 $12 \sim 255 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の広い範囲の値をとることおよび直角方向の結晶弾性率は $3 \sim 9 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の低い値を有することを具体的に明らかにした。著者はこれらの結果に関し、個々の高分子の結晶構造との関係において詳しい考察を行ない、らせん状高分子鎖は、結晶において、平面ジグザグ構造の分子鎖に比べて 3 倍から 5 倍伸びやすいなどの興味ある結論を得た。

このように、本論文は、高分子結晶の有する弾性率の値を、直接的かつ系統的な方法において明らかにしたものであり、著者の得た結論は、今後、高分子物質の機械的性質を考察する上に重要な指針を与えるものと考えられる。

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。