

氏 名	山下祐彦 やました ゆう ひこ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第978号
学位授与の日付	昭和52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	ポリエチレンテレフタレート非晶固体の構造に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 小林恵之助 教授 小野木重治 教授 中島章夫

論文内容の要旨

この論文は、結晶性高分子に分類されるポリエチレンテレフタレート（以下 PET と略記）を熔融状態からガラス転移温度以下に急冷した場合に生じるいわゆる「非晶固体」の構造を解明することを目的としており、論文の構成は、序論、概要、本文6章からなっている。

序論では、従来の高分子非晶固体に対する構造モデルを通観し、それらが必ずしも充分な実証的知見に基づいて提案されたものではないことを指摘し、PET 非晶固体がガラス転移近傍の低温で容易に結晶に転移する事実や従来のランダムコイル鎖凝集体モデルで計算される密度が実測の高い密度と合わない事実等を踏まえ、むしろその構造は、近年、結晶性高分子固体の構造を最もよく説明するものとして提案されている一相的不完全結晶の延長上にとらえるべきであるとしている。

第1章では、結晶の可干渉領域を小さくしかつ鎖間方向に Hosemann の格子乱れを導入すれば、PET 非晶固体の X線 diffuse halo の説明が可能であることを示し、次章以下に対する作業仮説として、PET 非晶固体の構造は結晶学的要請に合わぬ irregular fold のため完全格子が組めずにとどまった準結晶的構造であるという提案を行っている。

第2章では、上記作業仮説を実証するため、まず低温結晶化物が折りたたみ鎖からなる結晶組織であることを電子顕微鏡観察等から明確にし、つぎに低温結晶化過程をディラトメトリーや赤外吸収スペクトルの動的測定で追跡し、結晶化が鎖の局所形態変化によって起こる固体-固体転移であることを証し、PET 非晶固体の構造は irregular fold で正常結晶化を阻害された結晶化直前の一種の凍結構造であると論じている。

第3章は、前章で著者が達した考えを裏付けるため単結晶の構成要素である regular fold の構造を検討した結果について述べたものである。単結晶の構造解析から、その fold 面は PET の三斜結晶の ab 面と一致していることを知り、regular fold が屈曲性に富んだエチレングリコール部に限定された折れ曲がりであることを明らかにし、一方融液の急冷ではこのような特別な個所を選ばずに fold するとしている。

る。

第4章では、PET 非晶固体の熱処理物の構造を赤外吸収法で検討している。赤外吸収スペクトルにおけるトランスバンドとゴーシュバンドの相対的吸光度が熱処理によって変化することから、トランス分率は低温熱処理領域では連続的に増加し、高温熱処理領域では一定となり飽和することを認めた。バンドの半価幅の変化と併わせ考えれば、これらは PET 非晶固体の鎖の局所形態の乱れは、低温熱処理領域ではほぼ解消してしまうのに対し、高温熱処理領域ではさらに鎖間の充填秩序化まで含まれることを示すとしている。

第5章では、PET 非晶固体における鎖の局所形態について検討し、irregular fold した折りたたみ鎖中の局所形態の乱れの実態を明らかにしようとしている。赤外吸収法から求めた $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合のトランス分率は、0.2 程度の非常に小さい値を示すことから、irregular fold のため分子鎖間のポテンシャルを自由に下げられないので鎖が分子内ポテンシャルでこれを補うような局所形態をとると考えた。さらに PET の結晶内部では、エチレングリコール部の五つの主鎖結合が TTGTG $\bar{G}$ 型の kink 形態をとった局所形態が乱れの主体であることが類同物質との比較からほぼ間違いないとしている。

第6章では、PET 非晶固体を室温でネッキングをするように延伸した試料を熱処理した場合の挙動から鎖の充填構造を論じている。80℃以上で熱処理すると三斜の安定結晶に移行するのに対し、40℃～80℃での熱処理では特異な秩序化が起り、X線回折からその構造は、鎖の折りたたみ列をシートとみなすとシート間距離は定常であるが、シート内の折りたたみ鎖間距離に乱れの残ったパラクリスタルの構造であるとしている。従って鎖の充填度では結晶構造と大きくかけはなれたものではなく、結晶化一步前に凍結された構造と見なすべきだと結論している。

論文審査の結果の要旨

結晶性の高分子が条件によって非晶状の固体を形成することは、多くの研究者が関心を寄せるところとなり、その構造を完全ランダムとする見解からかなり秩序のある構造とする見解まで多様な論議がかわされている。近頃流行しているのはその中程をとって、結晶に近い秩序領域とランダムに乱れた領域の2相からなるとした葉-Geil らのドメイン構造モデルである。しかし彼らの場合においても電子顕微鏡で見出した粒状構造が唯一の根拠で、後は机上で勝手に画いたモデルである。非晶といわれる構造に対してはこれを解明する直接的手段がないままに、自己の考えの投影にすぎないいろいろの観念的モデルが横行しているのが現状である。

本論文の著者は、このような思辨的方法にゆだねる科学の貧困に耐えず、表題のポリエチレンテレフタレート (PET) のいわゆる非晶固体の構造を極めて実証的な立場から解明することに努め、PET 非晶固体の現実的な構造モデルを確立するに至っている。PET 非晶固体の構造を、基本的には長い高分子鎖が折りたたまれた状態とし、irregular fold のため結晶学的な鎖間関係が満足されないまま鎖中に準安定な格子欠陥様の kink 形態が生じた一相的な凝集状態であるとする本論文の結論は実証性に富み、高分子鎖の形態的な特性すなわち、configuration と conformation が密接に関連していることを度外視して提案されたこれまでのいい加減な構造モデルを一掃するものである。

本論文の著者が上記結論を引き出す過程で明らかにした諸点は、次のとおりである。

1. PET 非晶固体のX線 diffuse halo を Hosemann 流の格子乱れで結晶サイドからアプローチし、充分説明できるとした。また、溶液から PET の単結晶を作製し、その構造解析から、結晶学的に与えられた鎖間関係をみたすような fold (著者はこれを regular fold と称している) は鎖の限定された局所形態によってのみ成っていることを示し、繰返し周期の長い PET の場合には、この特別な個所以外で fold (著者はこれを irregular fold と称している) する確率が大で、この fold 部の局所的形態が結晶化の阻害要因となることを明らかにした。(第1章, 第3章)

2. 赤外吸収法などで PET 非晶固体の低温熱処理による結晶への転移過程を追究し、その分子機構が鎖の局所形態変化による固体-固体転移であることを示し、その傍証として、非晶固体の低温および高温熱処理物の構造を分子鎖のエチレングリコール部のトランス形態の量や赤外吸収バンドの半価幅などから追究し、生成した高秩序構造が著者の考える非晶構造から一相的に固体-固体転移したものとして説明できることを示した。(第2章, 第4章)

3. PET 非晶固体における $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ボンドのトランス分率の絶対値を、赤外吸収のトランスおよびゴーシュの相対的吸光度変化から求め、凝集鎖中の乱れとしてエチレングリコール部の主鎖結合が TTG TG 型の kink 形態をとった状態であることを示した。この kink 形態は、irregular fold で折りたたみ鎖間のポテンシャルが充分下げられないので、その代償として分子内ポテンシャルの点で優位な鎖の局所形態の生起として説明している。(第5章)

4. PET 非晶固体を室温で延伸して得られるネッキング試料を $40\sim 80^\circ\text{C}$ の低温で熱処理すると、X線的に特異な秩序化物が生成することを見出した。この秩序化物の構造は、PET 分子の一方向のみに起こる折りたたみの列をシートと考え、シート間の秩序は完全であるがシート内の鎖間距離に乱れの残ったパラクリスタルであることを示した。この場合の分子鎖充填度は非晶固体の場合とほとんど変わらず、非晶構造が結晶構造に転移する中間段階であるとすれば、著者の提案した構造モデルの妥当性が証明されたとしている。(第6章)

以上を要するに、本論文は PET 非晶固体の構造を、極めて実証的な立場から明らかにしたもので、その結論として与えられた構造モデルは今後結晶性高分子の非晶固体を扱うものにとって軌範となるものであり、工業上、学術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あるものと認める。