

氏 名	野 村 春 治 の むら しゅん じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 244 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 3 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	Studies on Anisotropy of Polymer Systems in Relation to Molecular Orientation (高分子系の異方性と分子配向との関係に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 河 合 弘 廸 教 授 小 野 木 重 治 教 授 西 島 安 則

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は高分子物質の異方性と分子配向との関連性を理論ならびに実験的に検討したもので、緒言および総括を含め全7章より成っている。

第1章は緒言であり、本研究の意義および従来の研究成果との関連性を概括したものである。すなわち、高分子、特に線状高分子は分子自身の化学構造に由来して、その物理的性質が一般に極めて異方性であってその凝集によって得られた高分子固体の物理的性質も分子配向に左右され、いちじるしい異方性を示す。この異方性と分子配向との関係は高分子物質の材料学的考察に極めて重要な事項の一つであり、また高分子材料の特質の一つと考えられることを述べている。事実、従来より紡織繊維あるいは高分子皮膜の製造に際し、最も重要な生産管理条件の一つとして注目され、またこれらに関連した基礎的研究も多い。

第2章は本論文の統一的記述の基礎となる各種構造要素の試料空間における配向分布に関する数学的体系を述べたものである。すなわち、構造要素およびその中に固定された任意軸 ($\underline{r}_j$) の配向を、試料空間に固定された直交座標系に対する Euler 角に関する分布関数 $w(\theta, \phi, \eta)$ および $q_j(\theta_j, \phi_j)$ によって定義し、両分布関数をさらに3指数および2指数の球面調和関数の無限級数展開によって与えている。

その結果、級数展開における展開各項の係数がそれぞれの分布関数の展開次数に相当するモーメントによって定義されること、さらに従来研究者によって独立に定義されていたいわゆる配向係数をより一般的な配向係数の相等次数に対応するものとして統一的に記述できることを、構造要素の異方性が直交異方性および回転楕円対称の場合、また配向分布の対称性が直交二軸対称および一軸円筒対称の場合を含め論じている。

さらに Legendre 加法定理の拡張として、両級数展開の展開係数が相互に定量的に関係づけられることを示している。この結果は、高分子物質の構造要素、例えば微結晶の配向分布関数 $q_j(\theta_j, \phi_j)$ がX線回

析実験によって決定され、さらに $w(\theta, \phi, \eta)$ の決定が可能なことを示すのみならず、他の構造要素、例えば非晶鎖セグメントの配向が種々の光学測定量を通じ単に配向分布の2次あるいは4次モーメントとしてのみ求められることに関連して、逆にその配向分布を近似的に推定するのに重要な意味をもつことを示している。すなわち、展開係数の有限項のみを知って、逆に分布関数を推定する場合の誤差を定量的に論じ、さらに2次および4次配向係数による配向の図式表示について考察している。

第3章は第2章で得られた配向分布に関する数学的体系の一応用例として、球晶組織を有する結晶性高分子物質の変形機構を論じたものである。すなわち、球晶を形成する構造要素として結晶ラメラおよびその構成単位として微結晶をとり、さらに微結晶の任意結晶面の逆格子ベクトル $\underline{r}_j$ を考慮し、これらの配向分布関数の相互の定量的関係をそれぞれ球面調和関数への級数展開によって与えている。球晶の変形機構として一軸伸長にともなうラメラの配向挙動を affine 変形によって与え、ラメラの配向にともなうラメラ内の微結晶の再配向に2種類のモデルを想定し、その結果理論的に得られた逆格子ベクトル $\underline{r}_j$ の配向分布の変化をX線回析によって実験的に得られた分布と比較し、モデルの妥当性を検討している。

ラメラ中の微結晶の再配向モデルとして、Stein らによって提出された主として球晶側部におけるラメラの捩れと主として球晶頂部におけるラメラのマイクロネッキングとの複合モデルよりは、ラメラの捩れとラメラ中の分子鎖の傾斜とを複合したモデルの方が実験結果により近い変形機構を与えることを結論している。

第4章は高分子物質の光学異方性と構造要素の配向との関係を定量的かつ統一的に論じたものである。すなわち、物質の複屈折あるいは吸光二色比が構造要素に固定された光学異方性単位の光学主軸 $\underline{r}_j$ の配向分布の2次モーメントに、また発光二色比が4次モーメントによって与えられることを一般的に定式化し、二色比配向係数の定義およびそれと構造要素の2次および4次配向係数との定量的関係、さらに具体的な染色二色比、赤外二色比および蛍光二色比より高分子微結晶あるいは非晶鎖セグメントの配向係数を決定する方法を論じている。

さらに立体規則性の相違するポリビニルアルコール皮膜の20°C、80%関係湿度における平衡吸湿物の一軸延伸に際する微結晶および非晶鎖セグメントの配向挙動を、X線回析、複屈折および染色二色比の同時測定により観測し、上述の理論的考察の実験的検討を行なっている。

第5章は高分子物質の膨潤異方性と分子配向との関係、特に親水性皮膜の吸湿にともなう寸法安定性を定量的に取扱ったものである。すなわち、再生セルロース皮膜（セロファン）の吸湿にともなう膨潤異方性を、セルロース II 型微結晶および非晶鎖セグメントの2種類の構造要素の配向性およびそれらの微視的膨潤異方性を考慮して定式化している。その取扱いは古く Hermans により提出された円筒対称性無限長膨潤要素の単一相より成る系に対する定式化を、直交異方性の2種類の有限長膨潤単位より成る2成分系（微結晶および非晶鎖セグメント）に進展させたものである。結果として、セロファンの吸湿にともなう膨潤異方性が皮膜の厚さ方向に大きく、皮膜面内に極めて小さい特長は、微結晶の(101)面（水素結合面）および非晶鎖セグメントの皮膜面に沿う面配向性に由来することを結論している。

第6章は高分子物質の力学異方性と分子配向との関係を、主として無限小歪みの異方性弾性論の立場から論じたものである。まず、一般に工業生産された高分子皮膜の力学異方性が直交異方性であることを同

上弾性論の立場から実験的に検討し、さらに結晶性高分子皮膜の皮膜面内における種々の方位方向のヤング率を微結晶および非晶鎖セグメントの2種類の構造要素の配向性およびそれらの力学異方性を考慮して、均一応力仮設および均一歪み仮設に基づいて定式化している。

種々の製造条件によって得られた配向性の相違するセロファンを用い、二、三の相違した吸湿条件下に同上理論の実験的検討を行なっている。その結果、均一歪み仮設による試算結果は実験値より大き過ぎ、均一応力仮設による試算結果は実験値より小さ過ぎることを結論し、その一修正モデルを提出している。また吸湿性の影響については、吸湿が比較的少なく、系がガラス状物質として取扱いうる間は、同上無限小歪みによる異方性弾性論による取扱いが許されるが、吸湿の上昇、特に湿潤状態においては主として非晶相の膨潤ゲル状化にともない異方性ゴム状弾性論による取扱いの必要なことを示している。

第7章は総括であって、高分子物質の二、三の物理的性質の異方性が構造要素の異方性とそれらの相互作用性を無視した加成的取扱い、すなわち配向分布の特定の平均値とによって比較的良好な近似で与えること、また配向分布関数を球面調和関数に級数展開し、展開各項の係数間の関係を考慮することが、配向状態の定量的取扱い、さらにはこの種の研究の統一化にいちじるしく役立つことなどを述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は高分子物質の異方性、例えば光学異方性、力学異方性あるいは膨潤異方性などの物理的性質の異方性を、分子配向性を通じ統一的に記述しようとする理論ならびに実験的研究を取りまとめたもので、主な成果は次の4点にあると考えられる。

1) 配向分布関数の球面調和関数への級数展開による一般化配向係数の誘導

構造単位およびその中に固定された任意軸 ($\underline{r}_j$) の配向を試料空間に固定された直交座標系に対する Euler 角に関する分布関数で定義し、これらをさらにそれぞれ3指数および2指数の球面調和関数の無限級数展開によって記述しようとする数学的体系は、すでに Roe ら (1965) によって与えられているが、著者はこの数学的体系を構造要素の異方性および分布関数の種々の対称性について詳細に検討し、級数展開における展開各項の係数が分布関数の展開次数に相等するモーメントによって定義されるのみならず、さらに従来研究者によって独立に定義されていたいわゆる配向係数を、より一般的な配向係数の相等次数に対応するものとして統一的に記述できることを明らかにした。

その結果、従来直接測定不可能であった高分子非晶鎖セグメントの配向分布を、光学二色比等を通じ測定可能な2次および4次配向係数から逆に推定する可能性を与え、またその場合の誤差について論じるとともに配向の図式表示法を提出している。

2) 高分子球晶の変形機構の配向分布関数による検討

従来、高分子球晶の変形機構は内外の多数の研究者によって研究されてきたが、モデルを想定した定量的研究は比較的少なく、また実験結果との対比は多く微結晶主軸 $\underline{r}_j$ の配向分布の2次モーメントあるいは2次配向係数を通じて行なわれてきた。著者は上に述べた配向分布関数の数学的体系を利用して、モデルの適否を $\underline{r}_j$ 軸の配向分布関数そのものの比較によって行ない、例えばポリエチレン球晶の一軸伸長に際する Stein ら (1964) のモデルが必ずしも妥当なものではなく、球晶ラメラの配向にともなうラメラ

内の微結晶の回転あるいは塑性変形による分子鎖の傾斜を重視すべきことを指摘している。

3) 多成分系高分子皮膜の膨潤異方性

高分子物質の膨潤異方性を構造要素の微視的膨潤異方性とその配向とによって定量的に記述しようとする試みは、例えばすでに古く Hermans (1939) によって再生セルロース繊維に対し行なわれている。しかしながらこの取扱いは円筒対称性の膨潤異方性をもつ無限長要素の一軸円筒対称分布を示す単1成分系に関するものであり、著者はこれを直交異方性の有限長要素が直交二軸対称分布を示す2成分系（微結晶および非晶鎖セグメント）にまで拡張している。得られた結果を再生セルロース皮膜（セロファン）の吸湿膨潤に適用し、一般にセロファンの膨潤が厚さ方向に顕著であり、皮膜面内の寸法安定性が比較的良好なことは、セルロースⅡ型微結晶の(101)面（水素結合面）および非晶鎖セグメントの皮膜面への優先面配向性に由来することを結論している。

4) 結晶性高分子皮膜の力学異方性

一般に多結晶体の力学異方性を構成微結晶の力学異方性と その配向分布の4次モーメントを用い、無限小歪みの異方性弾性論の立場で記述しようとする試みは、金属材料のみならず高分子材料についても Voigt-Reuss (1910) 以来多くの研究がある。しかしながら従来の研究はいずれも単一成分系に限られている。著者はこれを微結晶および非晶鎖セグメントより成る2成分系で近似される結晶性高分子系へ拡張し、セロファンに関する実験結果と比較検討している。得られた結果は従来の研究成果と同様、均一応力仮設に基づく試算結果は実験結果に比較して過小であり、逆に均一歪み仮設に基づく結果は過大であり、良好な一致は試料の実際の微細構造を反映した力学モデルの選択に帰せられるべきことを結論し、一修正モデルを提出している。

以上要するに本論文は高分子物質の異方性を分子配向との関連性において統一的に記述したもので、学術上のみならず工業的にも寄与するところが少ない。

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。