

【 76 】

氏 名	荒 木 義 男 あら き よし お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 190 号
学位授与の日付	昭 和 42 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	Studies on Transitions of Polytetrafluoroethylene (ポリテトラフルオロエチレンの転移に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 後 藤 廉 平 教 授 大 杉 治 郎 教 授 小 泉 直 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はポリテトラフルオロエチレン（以下 PTFE と略称）の種々の物理的性質を -90°C から 330°C （融点）にわたって測定して、数種の一次あるいは二次の転移が起こることを認め、両者間の関係について新しい知見を与えたものである。

従来、 130°C に転移が現われることは知られていたが、これが結晶領域に起こるものか非結晶領域に起こるものかは明らかでなかった。本申請者は結晶化度を異にする多数の試料を用いて熱膨張係数を測定し、その補外値から結晶化度100%および非晶質100%における膨張係数を求めて 130°C の転移が非晶部分によるという説に対する新しい論拠を与えた（第1部）。次に高分子の融点 ($T_m^{\circ}\text{K}$) に関して $\frac{2}{3}T_m$ が、ガラス転移温度に対応するという経験法則（ $\frac{2}{3}$ 法則）が PTFE の融点 330°C (603°K) と 130° (403°K) との間にも成立することから、 130°C における転移がガラス転移（二次転移）に相当すると推論した。また、圧縮の応力緩和曲線の換算係数の温度変化から求めた活性化エネルギーが 130°C 付近で極大を示すことも、他の場合と比較して、この転移がガラス転移であって非晶領域に起こることを示していると考えた（第2部）。

種々の温度で求めた圧縮の応力緩和曲線（第2部）を温度軸に沿って平行に移動すると3本の基準曲線が得られるが、 80°C と 100°C とにおいては Ferry の換算法則が成立しないことを示し、これが新しい一次転移の存在を示すものと考えた（第2部）。そこでさらに精度を高めて熱膨張の測定を行うとともに静的ヤング率、動的剛性率、および力学的損失正接など種々の性質を観察した結果、いずれの場合にも 80°C , 100°C ; 120°C , 140°C 付近に異常変化を認め、それぞれ2つずつ対になった一次転移および二次転移に対応することを指摘した（第3部）。またX線回折法によって得た(100)面の面間距離の温度係数が 80°C 付近で極小を示し結晶部分に起こった一次転移によるものであることを確かめた。また 130°C 付近でX線回折に異状が現われないことは、この転移が結晶部分によるものでないことを示す傍証と考えた（第5部）。

その外、PTFE の薄膜の赤外線吸収スペクトルから 518 cm^{-1} (CF_2 の横ゆれ振動), 627 および 639 cm^{-1} (縦ゆれ振動) における吸光度の温度変化からも, 30° , 50° , 90° , 130°C 付近に異状を認めそれぞれ前述の結果と対応することを示した (第5部)。

次に融点とガラス転移点との間に γ 法則の成立するという経験法則を一次転移と二次転移との関係に拡張すると, 室温転移 25°C (298°K) に対して既知の -90°C (183°K) の二次転移が対応し, 90°C (363°K) の一次転移に対しては -31°C (242°K) に二次転移の存在が予想される。そこで圧縮のヤング率と熱膨張とを測定して, -40° と -15°C 付近に異状を認め, γ 法則が一次転移点と二次転移点との間にも成立することを示した (第4部)。

参考論文 (1) PTFE の室温転移に対する外圧の影響を観察し, それが潜熱に伴う相変化であって Clapeyron 式に従うことを示した。

参考論文 (2) は織機のシャトルとピッカーの衝突時における作用時間, 衝撃力および瞬間的溫度の測定を行なったもので, ピッカ材質の熱的ならびに力学的性質に関連する新しい研究法を与えたものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は, ポリテトラフルオロエチレン (PTFE と略称) について $-90\sim 330^\circ\text{C}$ の温度範囲で種々の物理的性質の変化を測定して数種の一次あるいは二次の転移が起こることを認め, これらの転移点間の相関関係について考察したものである。研究方法としては, 焼成した種々の PTFE 試料を用いて広い温度範囲にわたって線膨張 (第1部, 第3部), 圧縮の応力緩和 (第2部), 圧縮のヤング率, ねじれ振動法による動的剛性率 (第4部), X 線回折ならびに赤外線吸収スペクトル (第5部)などを測定し, それらの温度変化の不連続性を比較対照している。その結果得られた新しい知見をまとめると次の3項目になる。

(1) 従来, 130°C に現われる転移は, 結晶領域に起こるものか非結晶領域に起こるものか定説がなかったのであるが, 本申請者は 130°C 以上および以下において結晶化度の異なる多数の PTFE 試料について結晶化度と熱膨張係数との関係を詳細に測定し, その結果を結晶化度100%および非晶質100%に補外して, この転移が非晶領域に起こるものであることを立証した。また精密な測定法を用いると, この転移が 120°C と 140°C との対になって現われることを指摘した。なお, この転移は, 動的剛性率ならびに赤外線吸収スペクトルの測定結果にも対応することを示した。

(2) 熱膨張および動的剛性率の測定によって 80° および 100°C に一次転移が対になって現われることを発見し, それが X 線回折法を用いて (100) 面の面間距離の温度による変化を測定した結果とも対応し, 結晶領域に起こることを示した。

(3) 高分子の融点とガラス転移点との絶対温度間に γ の法則が成立するという経験則が, 一般に一次転移点と二次転移点の関係にも拡張できることを指摘した。この拡張された γ 法則から, 90°C (363°K) に現われる一次転移に対応して, -31°C (242°K) に二次転移が現われるべきであるとの予想の下に, 応力緩和, 圧縮ヤング率および熱膨張などを測定して -40°C および -15°C に二次転移が対となって現わ

れることを発見した。

参考論文（１）および（２）はそれぞれ高分子物理化学に関する学識と研究能力を示すものである。

要するにこの研究はポリテトラフルオロエチレンの物理的性質に関し，広い温度範囲にわたり，多種類の方法を用いて測定して転移現象に関する種々の新しい知見を与えたものであって，高分子物質の固体物性に関する研究分野に貢献するところが少なくない。よって，本論文は理学博士の学位論文として，価値があるものと認める。