

氏 名	島 村 薫 しま むら かおる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 977 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	ポリエチレン繊維の微細構造に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 小林恵之助 教 授 河 合 弘 弼 教 授 小野木重治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文の主体をなす研究は、結晶性高分子固体のうち工業的に最も重要である繊維の構造について、従来から提案されたまま一般に受容されている総状ミセル構造を再検討することを目的としたもので、論文は序論、概要、第1～5章からなっている。

序論では、高分子固体の微細構造に関するモデルを歴史的に概観し批判している。すなわち、従来結晶性高分子固体の構造は分子鎖が結晶、非晶の2相を貫通している総状ミセル構造であるとされてきたが、近年希薄溶液からの結晶化物、融液からの結晶化物についてはこの構造モデルを適用できないことが実証されたにもかかわらず、複雑な構造を有する延伸物すなわち繊維については実験的検討がほとんど行われていないことを述べている。

第1章では、まず研究対象物質とした高密度ポリエチレンの延伸物（繊維）、また分子鎖折りたたみ構造が既の実証されている単結晶積層物およびインフレーション膜について、それぞれのX線小角散乱強度を $-80\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で測定している。その比較から散乱強度の温度による変化曲線が3試料とも軌を一にすることを見出し、繊維も他の2試料と大差のない構造であるべきだと論じている。また“総”と“ミセル”からなる非晶、結晶の2相構造を仮定した場合、各相の熱膨張率の差から求めたX線小角散乱強度の計算値が実測値から大きくはずれることを示し、上記の結果とともに総状ミセル説の矛盾を指摘している。

第2章は、繊維を液体窒素中で裂開して得られた面に金を薄く蒸着しいわゆるデコレーションをほどこした試料の電子顕微鏡観察に関するもので、金粒子の分布位置を求めてフィブリルの集合状態を調べている。その結果隣接するフィブリル間では、結晶領域は結晶領域と乱れた領域は乱れた領域と同類性を保って凝集していることが判明した。フィブリルは“総”の部分で膨れた形態を有するとする典型的な総状ミセル説の考えに従い、さらに上記のフィブリルの集合状態を考慮して試料密度を計算したところ、数値的に実測密度と大きく異なり、また延伸温度による変化の傾向も計算値と実測値では反対となった。これら

は総状ミセル構造仮説から生じた矛盾であるとして、第1章にひきつづきフィブリルの形態と集合状態の面からも繊維の基本構造として総状ミセルは不適當であると結論している。

第3章には、繊維中におけるフィブリルの集合状態とX線小角散乱像との関係を述べており、まず金でデコレーションした試料の電子顕微鏡写真から1本のフィブリルに沿った周期の乱れ度を求めている。その結果X線小角散乱で子午線上に干渉性散乱ピークをあえる100℃で延伸した試料の場合も、干渉性散乱を示さない室温で延伸した試料の場合も、この乱れ度はほぼ同じであることを知った。したがって両試料の構造上の差はフィブリルの集合状態にあるとし、電子顕微鏡写真を光学マスクとする回折実験によって、前者ではフィブリルが融合してラメラ晶を形成していると考えられるに反し、後者ではラメラ的性格が弱いことを明らかにした。また干渉性散乱ピークが観測されるためには、少なくともフィブリルが4本以上融合して太さ250 Å程度の散乱体が必要なこと、さらに散乱体は連続的に太くなるのではなくフィブリル単位で融合してラメラ状晶へ移行することは、子午線上の散乱ピークのギニエ・プロットによっても明らかであるとしている。

第4章は、ラメラ状晶間の分子鎖の集合状態を明らかにしようとするもので、繊維の弾性変形範囲ではX線小角散乱強度も可逆的に変化することからラメラ間の平均密度を求めたところ0.65 g/cm³という従来の推定値より非常に低い値を得た。これはラメラ晶をなしている分子鎖の多くは界面で折り返し再びラメラ晶内へもどっていると解釈するしかほかないとし、また散乱角3.5°および19°近辺のX線散漫散乱の測定から、ラメラ間の分子鎖が均一に分散しているのではなく局部的に集合した部分と空隙からなると見なすべきだとして、ラメラ間領域の厚さ、空隙の大きさ、および分子鎖集合部分の密度を数値的に検討している。

第5章は、ポリエチレンのX線小角散乱強度が温度と共に可逆的に変化する原因に関するもので、従来の説明の矛盾点を指摘した後、試料の熱膨張率の測定はラメラ間の厚さが温度と共に可逆的に変化することを示すとし、X線小角散乱の強度変化の原因もこれに帰せられるとしている。最後に結晶面間隔、結晶弾性率の温度による変化曲線の屈曲点とX線小角散乱強度の屈曲点とが現われる温度がほぼ一致することから、ラメラ間領域の厚さ変化の原因は、むしろ結晶をなしている折りたたみ分子鎖の並進運動による衝突など、気体論的な圧力にあるものではないかと推論して本論文を終結している。

論文審査の結果の要旨

結晶性高分子固体のうち融液からの結晶化物および希薄溶液から析出した単結晶の構造は鎖状分子が規則正しく折りたたまれたfold構造よりなることは近年実証され確立されているが、最も古くから人類に利用されてきた高分子固体である繊維については1930年代に仮説として提案された“総状ミセル構造”が各種の特性を都合よく説明できるため、積極的実証のないまま基本的な構造として受け容れられてきた。本論文の著者はこの“総状ミセル説”の妥当性を検討するため、終始モデル物質として高密度ポリエチレンを採用し、まずX線小角散乱強度測定結果および液体窒素中で裂開した試料面の金デコレーション像の電子顕微鏡観察結果から、非晶部と考えられる領域の密度およびフィブリルの形態を実体的に求め、総状部といわれた領域に対するこのモデルの妥当性を否定している。そして繊維の新しい構造モデルを確立す

るために、上記の電子顕微鏡像に見られた金粒子の分布から、繊維中のフィブリルに沿った周期の乱れの度合が高温(100℃)延伸試料の場合も、室温延伸試料の場合もほぼ同じ値であることを知り、したがって2試料の構造の差はフィブリルの集合様式にあることをまず示した。また電子顕微鏡写真をマスクとした光学回折実験で、明視野像と暗視野像を対比することにより、比較的規則的な周期構造を有する領域と周期性のない領域とを識別することに成功し、さらに高温延伸および室温延伸試料中におけるラメラ晶の発達程度についても明らかにしている。これらは、繊維の高次構造を解明するにあたって試料表面の電子顕微鏡観察結果から試料の内部構造まで推定していた先行研究者の手法では得られなかった成果である。また子午線上のX線小角散乱像をギニエの方法によって解析して求めた散乱体の大きさから、フィブリルが次々に融合してラメラ化することを明らかにした。これは工業的に重要な熱処理効果が、フィブリルを単位とする構造の変化に基づくことを示唆するものとして極めて興味深い。

つぎに高温延伸試料を弾性限界内で伸長するとX線小角散乱強度もこれに平行して変化することから、ラメラ化した微結晶間の平均密度を推算し、融液の密度を室温に外挿して得られる値(0.86 g/cm^3)よりもかなり小さい 0.65 g/cm^3 を得ている。著者はこの原因をラメラ晶化した部分では分子鎖が折り返して再び結晶内に戻りラメラ間に空隙を残すためと考え、なおラメラ間に残っている分子鎖の集合状態を、単色化したX線の散漫散乱の精密な測定結果から、平均周期 $25 \text{ \AA}$ で分散し個々の平均密度は 0.86 g/cm^3 の分子鎖の束と、その間にある密度0の空隙からなる構造であると提案している。従来延伸物では強いX線小角散乱が観測されたにもかかわらず、試料の裂開面のレプリカの電子顕微鏡像には著しい周期構造が検出されなかったのは、ここに求められた空隙の大きさがレプリカ法の分解能限界と同程度であるためであり、新しく導かれたラメラ間構造のモデルは本論文の最も重要な結論の一つである。

つぎに、著者は繊維の力学的性質の説明を形態学的な面から試み、試料全体が結晶からなりその中に乱れた領域が島状に分散していると見なすべき著者の新モデルによれば微小変形時の初期弾性率に結晶部分が大きく寄与しているのは当然であると結論している。最後にX線小角散乱強度の温度変化に対する従来の解釈の不合理性を指摘し、温度が高くなるにしたがってラメラ間が拡大するという著者の実験結果から説明しようとしている。その拡大の原因として、結晶内にある分子鎖の熱による並進運動を考え、折りたたみ部の突出による衝突からラメラ間が開くのではないかと推定している。これを裏付けるものとして結晶弾性率、結晶面間隔の温度変化を表わす曲線の屈曲点、X線小角散乱強度の温度変化を示す曲線の屈曲点と温度で一致することを挙げているが、直接的な証明とは認め難い。

以上を要するに、この論文は結晶性高分子固体のうち、一般に“総状ミセルモデル”が適用されると考えられる繊維の構造を詳細に検討することから、多くの新事実を見出し、同モデルの非合理性を指摘することにより合理的な構造を提案しているものであり、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。