

氏 名	山 本 隆 やま もと たかし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 585 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 7 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	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学 位 論 文 題 目	Nature of Disorders in the High Pressure Phase of Polyethylene (ポリエチレン高圧相の乱れについて)

論文調査委員 (主 査) 教 授 浅井健次郎 教 授 中井祥夫 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

ポリエチレン結晶を 3.5 kbar 以上の高圧下で加熱すると、低温での orthorhombic 相から、ある温度以上で hexagonal 相へ転移し、その後融解する。この hexagonal 相のあらわれる温度領域は圧力が増すと共に漸次広くなり、たとえば 7 kbar 位の圧力下では約15℃の巾を持つ。

申請者は対向アンビル型のダイヤモンド高圧セルを用いて、X線回析法によりその構造を調べた。高圧下での測定という制限のため、試料が小さく、これより遙に厚いダイヤモンドからの強い散乱が重なる為強度測定は甚だ困難であるが、申請者は配向試料を用い、グラファイトモノクロメーターで単色化したX線の散乱を写真法で観測することにより、或程度定量的議論の対象となし得る結果を得た。

得られた回析図形で最も特徴的なことは、延伸方向に垂直にとった赤道線上には Bragg 反射が観測され、分子鎖の横方向の packing は結晶性の秩序を示すに対し、 $\ell \neq 0$ の層線上には Bragg 反射は認められず、第一層及び第二層付近に、弱い散漫散乱が子午線周辺に認められたことである。後者からこの高圧 hexagonal 相では、分子鎖方向にかなりの乱れを含んでいる事が考えられる。

申請者はこの回析図形の解析に一次元不整格子の扱いを適用した。その際取り扱いを簡単化するため、分子鎖内の subunit を正規の部分と乱れの部分とに二分し、前者の長さ C_1 は通常のポリエチレン鎖のものにとり、後者の長さ C_2 のものがある確率で分子鎖内に存在するとした。 C_1 部と C_2 部のつながりの確率を与える2個の変数、及び C_2/C_1 をパラメーターとして、それらの色々な組み合わせに対して2000個の数値計算を行ない、観測された強度分布と比較した。その結果 $C_1=2.547 \text{ \AA}$ に対して $C_2=2.216 \text{ \AA}$ となり、平均的に見て、2個の乱れた subunit の次に4個の perfect な subunit が続くという分子鎖形態が、実験結果とよい一致を与える事を示した。又乱れた部分では分子鎖の軸から横へはみ出す形になるが、その最大値は大体 $1.6 \text{ \AA}$ であると評価される。

前述の如く分子鎖に垂直な面内での分子鎖の重心の位置に関する長距離規則度は存在するわけであるが、上に述べたような分子鎖内の defect のため、主鎖の面が回転する結果、通常のポリエチレン結晶で見ら

れるような相隣る分子鎖の向きの相関の存在する部分は高々 $4 \sim 5 \text{ \AA}$ の範囲にすぎない。分子間距離がこれより遠い部分では、主鎖のジグザグ面の向きの相関は失なわれ、全体として平均すれば六方対称的構造を与えることになる。

このように分子鎖内に乱れを持ったままで結晶に近い構造を持っているということは非常に珍らしくこの点が、たとえばある分子鎖長のパラフィンについて常圧下で見られる hexagonal 相とは大きく異っていると言えよう。

液体に近い構造という点では、いわゆる液晶のあるものに似ているとも言えようが、分子鎖の conformation に関する乱れという点で、高分子に特徴的であり、これが高圧下という特殊な条件下で出現可能となっているのである。

参考論文二篇は本論文の先駆をなすもので、X線回析という最も直接的な方法によって、ポリエチレン高圧相に関し、種々の貴重な実験データを提供している。

論文審査の結果の要旨

ポリエチレンの結晶は、通常分子鎖が折り畳まれた構造をとる。これは高分子結晶の特徴的な点であるが約10年許り前、これを高圧下で結晶化させると分子鎖の伸び切った形態になることがわかり出してから、この問題に関する研究が活発となった。特に5年程前、約 3.5 kbar 以上の高圧下で加熱すると、ある温度範囲で結晶形が orthorhombic から hexagonal へ転移することが知られてからこの高圧相に関する研究が活発となった。

申請者は早くからこのテーマをとり上げ、X線による構造面からの研究に関しては先駆の仕事をして来たのであるが、特に本論文で明らかにした点は、単に結晶構造だけでなく、結晶を構成する分子鎖の形態にまで言及している点で、全く新しい局面を展開したものとさえ言えよう。

X線用の高圧セルとしては、ダイヤモンドの対向アルビルを使用したものと、Be を用いたものがあり、それぞれに特徴がある。申請者は前者を使用した結果的にはこの事が本研究には有効に作用した。唯使用できる試料の大きさに制限があり 0.3 mm 角程度の小さなものとなるため、延伸による配向試料を用いて強度を稼ぐと共に解析を容易にした点に一つの工夫が見られる。

従来高圧相については単に hexagonal の 100 反射のみが測られていたのに対し、申請者は既にこれに加えて 110, 200 の計三本の line を観測してその構造に対する確度を高めているが、今回は更に延伸軸に平行な子午線上に弱い散漫散乱の存在することを発見した。これはモノクロメーターで単色化した強力X線を用いることによって可能となったのではあるが、写真法による利点があると思われる。

この観測結果によって、この高圧相が非常に特異なもので、分子鎖の packing は良好で横方向には結晶性が高いにも拘らず、分子鎖方向には乱れの多い構造であることが予測された。申請者はこの考えを具体化するに際し、一次元不整格子の扱いを用いて回析強度を説明することを試みた。計算に当たってのパラメーターを最小限に抑えるためモデルを簡単化し、通常の regular conformation を持つ長さ C_1 の subunit と、乱れた部分として長さ C_2 の subunit がマルコフ過程に従ってある確率でつながるものとした。このつながりの確率をあらわすに必要な二個の独立変数と C_2/C_1 をパラメーターとし、計算機によ

り実験結果と最もよく合う値を求めた。

一方 defect 部分は分子鎖の軸から僅かにずれると考えるとその大きさを Bragg 反射の項から求めてその最大値が約 1.6 Å と推定した。

このようにして高温高圧下という困難な条件下にも拘らず、非常に弱い散漫散乱を含む特徴的な回析図形の観察に成功したのは一連の研究の積み重ねの結果であるといえよう。一般に X 線回析法は分子レベルの情報を与えるという点で物質構造を調べる上で最も有効な手段であるが、Diffuse の解析は任意性が多く確実な結論を導き出すのは困難な場合が多いが、申請者は巧みなモデル化によって polyethylene 高圧相の特異な乱れ構造を明らかにしたことは評価すべき業績といえる。参考論文 2 篇の内容と併せてこの方面の研究に寄与する所が多い。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。