



Title	高分子微結晶の配向組織に関するX線的研究
Author(s)	赤羽, 健志
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30975
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	あか	はね	たけ	し
	赤	羽	健	志
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2954	号	
学位授与の日付	昭和48年12月15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	高分子微結晶の配向組織に関するX線的研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	角戸	正夫	
	(副査)			
	教授	田所	宏行	教授 藤田 博
	教授	笠井	暢民	

論文内容の要旨

本研究は、結晶性が高く、繊維および皮膜形成能がすぐれている代表的な合成高分子であるポリビニルアルコール (PVA)、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリアミド (ナイロン6、ナイロン66) などについて、まず微結晶が高度に二重配向した試料を作製し、その構造を主としてX線的に調べ、これらの高分子に共通する大変形の機構を明らかにし、さらに微結晶の配向組織をより明確にすることを目的として、1965年から1970年にかけて行なったものである。便宜的に3編に分け、1編では特に面配向に注目して二重配向の機構についての研究結果をのべ、2編では高度に二重配向した試料を用いることにより、幾組かの次数の異なるX線回折強度曲線を出来るだけ正確に測定して、微結晶の形状と格子歪の異方性を解析し、さらにX線小角散乱によって微結晶の相互の配置についても知見を得た。3編は、1編および2編での研究過程で、一般にX線回折の広がりが多い場合には、回折角はBragg式によって面間隔に正確には対応しないことを見出し、この現象についてまとめたものである。

1編(1章～6章)においては、分子鎖の骨格が平面構造をとる結晶性高分子では、大変形の際、分子鎖面が相互に平行になって滑ることが基本的な変形様式の一つであることを導いた。圧延あるいは延伸により圧延面あるいは皮膜面にほぼ平行に配向するのは、従来いわれているような結晶の格子面ではなく、分子鎖の骨格自体の平面であることを明らかにした。結晶中で分子鎖面が相互に平行に配置している高分子については、高度に二重配向した試料で面配向方向を調べることによって、格子面に対する分子鎖面の配置が簡便に決められる。この方法で調べて、ナイロン66における分子鎖面の格子面に対する配置は、Bunnらのモデルとは異なり、分子鎖軸方向からの投影ではナイロン6の場合と同様であることが強く示唆された。また、ポリエチレンでは、通常の斜方晶系の結晶は鎖面の全ては相互に平行には配置していないが、変形により全てが相互に平行に配置することによって結晶型II

型が形成されることを示し、変形の機構について論じた。さらにエチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物についても調べた。

2 編 (7 章～9 章) では、高度に微結晶が二重配向した試料について、まず次数の異なる三つの回折の広がり測定し、微結晶の大きさと格子歪の評価方法を吟味した。その結果、微結晶の大きさに基づく回折の広がりには Cauchy 型をとり、格子歪に基づく広がりには Gauss 型であるとして解析すれば、測定誤差を考慮して十分正確な近似の成り立つことを明らかにした。次に、次数の異なる回折が二つしか測定できない場合についても、上記の方法を適用して、配向組織における微結晶の大きさおよび形状と格子歪の異方性に関する明確な知見を得た。すなわち、PVA における微結晶の形は希薄溶液から析出される単結晶と類似したラメラ状であり、ポリエチレンにおける微結晶も、熔融結晶化した場合にみられるように、b 軸方向に成長した扁平なラメラ状であることを示した。さらに、X 線小角散乱から、ラメラ平面は繊維軸 (分子鎖軸) 方向と垂直ではなく、傾斜しているものと考えられる。一方格子歪にも著しい異方性がみられ、繊維軸方向の歪は繊維軸に垂直ないずれの方向の歪よりも小さいと考えられる。

3 編 (10 章～13 章) では二重配向 PVA および PET 皮膜について、熱処理による X 線回折角の変化を詳細に調べ、回折の次数により熱処理で回折角が増大するものと減少するものの両者があることを見出し、その原因を明らかにした。すなわち、回折の広がりの変化と回折角の変化量との間にはほぼ直線関係がみられ、これは、回折関数の広がりが大きく、構造因子に回折角依存性があるため、回折のピークの位置が回折関数のピークにより指定される位置からシフトして観測されることを示した。このことは、一般に高分子微結晶の場合のように回折の広がりが大きい場合には、回折角の変化をもって直ちに面間隔の変化を論ずることは誤りをおかす危険があることを示すものである。

論文の審査結果の要旨

赤羽君の論文は、高分子固体における微細組織の X 線解析に関する研究である。その第 1 編では、高分子固体のロール、延伸による機械力変形方向と分子鎖面の方向との関連性を明らかにしたもので、これを主鎖の方向だけでなく主鎖の偏平性に着目して、その面との方向の相関を明らかにしたことは新しい研究である。赤羽君は、これに着目して、代表的な高分子として、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド (ナイロン 6、ナイロン 6,6) などを用い、ロール延伸によって高度二重配向試料を作製し、それらの X 線回折像を詳細に解析して、各高分子における主鎖のジグザグ面とロール面とは準安定形の結晶変態を行なう場合も平行に近く配向するものであり、また最終的には、これら面は平行な形をとるものであることを発見した。

第 2 編では、このような機械的変形応力に対する微細結晶の外形の変化と格子歪を、X 線回折のプロファイルの精密測定、小角散乱などにより解析して、それらの物性との関係を明らかにした。第 3 編は微結晶の面間隔測定誤差の問題である。応力による結晶の破壊のため、その X 線回折におけるラウエ関数の広がりが生ずるはずである。したがって、この広がり構造因子との積で決まる回折強度

の極大値の角は構造因子の傾斜によって広角側か小角側かへずれるはずであるが、赤羽君はこれを上記各試料を用いて実際に試めし、実験的にはじめてこれを実証したものである。

以上赤羽君の論文は、数多い高分子の構造の論文の中で、特に従来から重要でありながら残されていた数点の疑問を解明したことで大きい貢献を与え、理学博士の論文として十分の価値あるものと認める。