

| | |
|--------------|---|
| Title | 芳香族ポリアミド繊維の熱的収縮および関連する力学的性質 : 分子鎖ゆらぎ理論による考察 |
| Author(s) | 井伊, 忠興 |
| Citation | |
| Issue Date | |
| Text Version | none |
| URL | http://hdl.handle.net/11094/34949 |
| DOI | |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

| | |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | 井 伊 忠 興 |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 6 9 9 3 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 60 年 9 月 26 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 | 芳香族ポリアミド繊維の熱的収縮および関連する力学的性質： 分子鎖ゆらぎ理論による考察 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 小林 雅通 (副査) 教授 小高 忠男 教授 勝部 幸輝 教授 金森順次郎 |

論 文 内 容 の 要 旨

鎖状高分子は一次元的な構造に起因する特徴的性質を示す。本研究は高分子結晶あるいはパラクリスタル相の伸び切り分子鎖の鎖軸方向にそっての負の熱膨張（熱的収縮）現象及び弾性率の温度依存性を実験および理論的に検討し、これらがともに、高分子結晶に特徴的な相互作用の異方性が分子運動に反映した結果であるとして統一的に解釈できることを明らかにした。

高度に配向した超高弾性率芳香族ポリアミド繊維について結晶の鎖軸方向およびマクロな繊維方向の熱的収縮およびcompliance (J) の温度・応力依存性を詳しく調べた。鎖軸方向の歪を ϵ , 応力を σ , 温度を T とすると熱膨張率 α および弾性率 E はそれぞれ, $\alpha = \partial \epsilon / \partial T$ および $E = 1 / (\partial \epsilon / \partial \sigma)$ と表現できる。従って熱膨張および弾性率あるいはその逆数である J の問題を調べることは状態方程式 $\epsilon = \epsilon(\sigma, T)$ の内容を知ることに対応する。実験の結果, 可逆的で滑らかな温度・応力依存性; (a) $\partial \epsilon / \partial T < 0$, (b) $\partial J / \partial T > 0$, (c) $\partial J / \partial \sigma < 0$ が得られ, いずれも鎖の横方向の熱的ゆらぎ（たわみ振動）に関係するものとして定性的に解釈できた。すなわち, たわみ振動は鎖の方向の揺動を通じて鎖の僅かな縮みをもたらし, 更にこの縮みは余分のcompliance をもたらす。この余分のcompliance は温度上昇とともに増加し応力増加により減少すると想定された。

そこで高分子結晶中の 1 本の鎖を 1 次元連続体としそのまわりの鎖を連続媒質と考える近似(“string-in-medium” model) をもとに有限温度における熱的振動を考慮した, 応力下でのstringの歪に対する次の表式を導いた。

$$\epsilon \simeq \frac{\sigma}{E_0} - \frac{1}{2} \cdot \frac{C_e T}{G_e + \sigma} + \frac{1}{2} \cdot A T^2 \quad (1)$$

ここで第1項は絶対零度での応力による伸びを表わし、 E_0 はそのときのヤング率である。第2項は結晶部の横波のうち、進行方向が鎖軸方向に近い波、即ち先に述べたたわみ波によって生ずる鎖の熱的収縮を表す。ここで C_e はたわみ波の全比熱、 G_e はその有効せん断弾性率であって $G_e = G_{e,0} \cdot \exp(-\beta T)$ と仮定した。第3項は鎖を伝播する縦波による正の熱膨張を表わす。(1)式は、 E_0 、 C_e 、 $G_{e,0}$ 、 β および A に物理的に妥当な大きさの値を用いることにより、種々の温度及び荷重条件下で得た実験結果を満足に説明した。

論文の審査結果の要旨

鎖状高分子の特徴である1次元的な構造がどのように固体物性に反映しているかを解明することは高分子学における重要な課題であるが、通常の固体試料を用いた実験結果にはその複雑な多相構造に基づく効果等が加わり、簡単な理論展開を困難にしている。

井伊君は、極めて高度に配向・結晶化した超高弾性率繊維を用いることにより構造と物性を関係づける新しい実験および理論的研究が可能になる点に着目して、とくに高分子物性の中でも基本的な量である繊維軸方向の熱膨張率と弾性定数について詳細に検討した。

一連の芳香族ポリアミド繊維について、自ら考案、製作した熱機械特性と音速弾性率の同時測定装置、結晶弾性率測定用の応力負荷X線回折試料台などを用いて繊維軸に沿った歪(ϵ)および弾性率(E) (あるいはその逆数であるコンプライアンス、 J)を温度(T)および外部応力(σ)の広い範囲にわたって測定した。その結果、結晶領域とバルク試料の力学挙動が互いによく対応することから固体物性が結晶中の伸び切り分子鎖の性質を直接反映していることを確認すると共に、普遍的な性質として ϵ および J について次のような可逆的で滑らかな温度および応力依存性を見出した：(1) $\partial \epsilon / \partial T < 0$ (負の熱膨張)，(2) $\partial J / \partial T > 0$ ，(3) $\partial J / \partial \sigma < 0$ ，および $\partial^2 J / \partial \sigma \partial T < 0$ 。

これらの実験事実はすべて分子鎖に垂直な方向の熱的ゆらぎに起因するものと考え、分子鎖をその周囲の分子鎖に相当する連続弾性体中に埋った1次元連続体で近似して(分子鎖ゆらぎ理論)、有限の温度・応力下での分子鎖方向の歪に対する状態方程式 $\epsilon = \epsilon(\sigma, T)$ を導き、これによって上記の実験結果が統一かつ定量的に説明できることを明らかにした。

以上のように、本論文は高結晶・高弾性率繊維に特徴的な熱的および力学的性質が分子振動理論に基いて統一的に説明できることを初めて示した点でその意義は大きく、したがって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。