

氏名	日比貞雄 ひび さだお
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第595号
学位授与の日付	昭和48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	ポリビニールアルコール皮膜の延伸により発現する光学的異方性と力学的異方性に関する研究
論文調査委員	(主査) 教授 河合弘 塾 教授 小野木重治 教授 西島安則

### 論文内容の要旨

本論文はポリビニールアルコール皮膜の延伸にともなう分子配向とその結果発現する光学的および力学的異方性に関する研究結果を取りまとめたもので、全7章より成っている。前半では高分子皮膜の延伸にともなう分子配向の定量的表現と光学異方性および力学異方性との関連性、さらに光学異方性から分子配向性を実験的に評価する方法について述べている。後半ではポリビニールアルコール皮膜の一軸および直交二軸延伸にともなう光学的および力学的異方性について、前半に得られた現象論的体系の実験的確認を行なったものである。

第1章においては、結晶性高分子を形成する適当な構造単位（微結晶および非晶鎖セグメント）の試料空間における配向分布を定量的に表現するため、3次元的な構造単位の配向については3個のオイラー角について、また構造単位に固定された特定軸の配向については2個のオイラー角について、それぞれ配向分布関数を定義し、これら配向分布関数を3指数および2指数の球面調和関数の無限級数展開で与えることによって、従来多くの研究者によって独立に与えられていた配向分布の各種次数のモーメント（配向係数）を、展開各項の係数によって統一的に記述できること、また Legendre 加法定理を用いて、2種の配向分布に関する各種次数の配向係数相互の関係を定量化しうることを述べている。さらにX線回折、可視（染料）および赤外二色性、複屈折などの各種光学的方法によって観測される光学的異方性と上述配向分布関数および各種次数の配向係数との定量的関係を与え、例えばX線回折と複屈折との組み合わせによって、非晶鎖セグメントの配向分布に関する2次のモーメントを求めうること、また吸光および発光二色性の組み合わせによって、無限級数展開における少なくとも4次の近似において非晶鎖セグメントの配向分布を推定しうることなど、光学異方性と分子配向性について本研究の基本となる諸事項を述べている。

第2章においては、結晶性高分子固体の構造単位をモデル化し、微視的な構造単位の力学異方性とその配向分布より高分子皮膜の巨視的な力学異方性を定量化するため、2種類の方法を提出している。すなわち、第1は構造単位として結晶相は異方性であり非晶相は等方性である2相が種々の割合で貼り合わさっ

た複合構造単位を考え、これらの単位が皮膜の延伸とともに特定の方向（例えば延伸軸方向）へ配向すると仮定するもので、ここで結晶の配向分布関数を用いてこれらの構造単位の集合体平均値を求め、巨視的な力学異方性を評価しようとする方法（先貼り法と仮称）である。第2は結晶相および非晶相それぞれの構造単位を考え、両相の構造単位の配向の平均値を別個に評価し、それらの結果をもとに両相の半巨視的な複合モデルを仮定して巨視的な力学異方性を評価する方法（後貼り法と仮称）で、それぞれの方法に対する定式化を行なっている。

第3章では、第2章で提出された構造単位に関するモデル、特に先貼り法の場合の微視的複合構造単位について、その力学定数（弾性係数および弾性コンプライアンス）を算出する方法を示している。すなわち、均等応力仮説および均等ひずみ仮説に基づいて、微結晶および非晶鎖セグメントの力学定数を用いて複合構造単位の弾性コンプライアンスおよび弾性係数をそれぞれ算出する方法を示している。

第4章では本研究に用いられたポリビニルアルコール皮膜の作製法および構造単位の配向評価に必要な測定法、特に非晶鎖セグメントの配向評価に用いられたコンゴレッド染料による可視二色性の測定に必要な基礎的事項および微結晶の配向評価に必要なX線回折強度分布の解析法について詳細に述べている。すなわち、二色性直接染料であるコンゴレッド単結晶を作成し、可視二色性および顕微赤外分光の測定により単結晶固有の光学異方性量である二色性値を実測し、さらに単結晶の赤外吸収スペクトルの解析結果から、 $755\text{ cm}^{-1}$ （ナフタリン環の面外変角振動）、 $832\text{ cm}^{-1}$ （ベンゼン環の面外変角振動）および $1360\text{ cm}^{-1}$ （-C-N-の伸縮振動）の各吸収帯の固有二色性配向係数を決定し、また前二者が垂直二色性帯であり、後者が平行二色性帯であることを確認している。一方、X線回折強度分布より各結晶面法線ベクトルの配向分布を求めるためには、各結晶面からの回折強度の重量を分離する必要があるが、ポリビニルアルコールでは結晶格子定数の関係上（200）および（101/10<sup>-1</sup>）面よりの回折強度の分離困難な場合がある。著者はこれに対し比較的分離して得られやすい（100）面の回折強度分布を利用し、上述結晶面の回折強度分布を分離する方法を提案している。

第5章では種々の温度で熱処理したポリビニルアルコール皮膜の一軸延伸にともなう微結晶および非晶鎖セグメントの配向係数の変化、皮膜の複屈折変化および結晶化度変化などを詳細に観測している。その結果、例えば複屈折に対する結晶相および非晶相の寄与の加成性を仮定し、各相の固有複屈折値として $51.8 \times 10^{-3}$  および  $43.8 \times 10^{-3}$  を実験的に誘導している。またコンゴレッド染料二色性による非晶鎖セグメントの配向評価が、X線回折と複屈折とを組み合わせ誘導される非晶鎖セグメントの配向評価とよく一致することを述べている。

水溶液より成形された皮膜の一軸延伸にともなう結晶配向挙動が **Kratky** により提出されたいわゆる **floating rod model** に比較的良好に一致するに反し、エチレングリコールなどの有機溶剤より比較的高温において製膜された球晶高次組織をもつ皮膜では、球晶自体の変形は比較的アフィン変形則に従うのに対し、その内部の微結晶の再配向性はアフィン変形則に従わず、例えば球晶ラメラ軸である **a** 軸まわりの微結晶回転あるいは（100）面の [010] あるいは [001] 方向への滑りなどの副次的な変形機構を考慮しない限り説明されないことを述べている。

第6章では、直交二軸延伸にともなう配向挙動の解析を行なっている。その結果、結晶配向挙動におい

て水素結合面である(101)面の皮膜面への平行選択配向が優先し、結晶分子鎖軸の平行配向性が意外に低いことを指摘している。一方、非晶鎖セグメントの配向は皮膜面への平行配向性が優先することを明らかにしている。

第7および第8章は、第2および第3章に示された構造単位の力学定数から構造単位の配向分布を考慮して、巨視的な皮膜の力学異方性を求める方法を、それぞれ一軸および直交二軸延伸ポリビニルアルコール皮膜に適用し、力学異方性に関する実験結果と比較検討したものである。第7章の一軸延伸物については、均等応力仮設に基づく計算結果の方が、均等ひずみ仮設に基づく結果より一般に実験結果と良好な一致を与えること、また先貼り法あるいは後貼り法のいずれによっても、介在させるパラメータを実験的に適当に決定すれば、互に同程度の結果を与えることを示している。また、第8章の直交二軸延伸物については、同時二軸および一軸拘束一軸延伸物の場合は、均等応力仮設に基づく計算結果が下限を、均等ひずみ仮説による結果が上限を、また実験結果がそれらの中間に位置することを示している。一方、二段二軸延伸物の場合は、試料自体の対称性が低く、均等ひずみ仮設による弾性係数の評価には未定定数が多くなり、計算がいちじるしく困難となるため、均等応力仮設に基づく弾性コンプライアンスの異方性の試算に止めているが、実験結果に対して比較的良好な一致を与えることを示している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文はポリビニルアルコール皮膜の延伸にともなう分子配向とその結果発現する光学的および力学的異方性に関する研究結果を取りまとめたもので、全7章より成っている。前半では高分子皮膜の延伸にともなう分子配向性の定量的表現と光学的および力学的異方性との関連性、さらに光学的異方性から分子配向性を実験的に評価する方法について述べ、後半ではポリビニルアルコール皮膜の一軸および直交二軸延伸にともなう光学的および力学的異方性について、前半に得られた現象論的体系の実験的確認を行なったものである。得られた主な成果は次の3点にあると考えられる。

1) コンゴレット染料の光学二色性定数の決定。一般に結晶性高分子の分子配向の評価に際し、非晶鎖セグメントの配向評価の一つの方法として、可視(染料)二色性が古くから用いられてきたが、評価に際しては染料分子自身の光学異方性に関する基礎的知見を必要とする。著者はポリビニルアルコールに対し、典型的な合成直接染料であるコンゴレットを用いているが、その光学定数の実験的決定を詳細に行なっている。すなわち、充分精製されたコンゴレットよりその板状単結晶を作製し、可視二色性および顕微赤外分光の測定より単結晶固有の光学異方性量である二色性値を実測し、さらに赤外二色性の基礎的知見とするため、単結晶の赤外吸収スペクトルの解析結果から、 $755\text{ cm}^{-1}$ (ナフタリン環の面外変角振動)、 $832\text{ cm}^{-1}$ (ベンゼン環の面外変角振動)および $1360\text{ cm}^{-1}$ (-C-N-の伸縮振動)の各吸収帯の固有二色性配向係数を決定し、また前二者が垂直二色性帯であり、後者が平行二色性帯であることを確認した。またコンゴレットを用いた可視二色性による非晶鎖セグメントの配向評価法が、少なくとも一軸延伸ポリビニルアルコール皮膜について、他の方法、例えばX線回折と複屈折とを組合わせた方法により評価される結果とよく一致することを多数の実験結果によって確かめている。

2) ポリビニルアルコールの固有複屈折値の決定および球晶組織をもつポリビニルアルコールの配向挙

動。高分子皮膜の光学異方性から分子配向を評価する他の有効な方法として、屈折率異方性、いわゆる複屈折が古くから知られている。この場合にも高分子自体の固有複屈折に関する知見が基本となるもので、著者はこの決定に際し、皮膜の複屈折に対する結晶および非晶相の寄与の加成性、また分子分極率に対する結合分極率の加成性を仮定する立場で、ポリビニルアルコール分子の固有複屈折を理論ならびに実験的に詳細に検討して、結晶相における固有複屈折として  $51.8 \times 10^{-3}$ 、非晶相における固有複屈折として  $43.8 \times 10^{-3}$  を得ている。

従来ポリビニルアルコールは結晶高次組織を形成し難い結晶性高分子と考えられていたが、比較的沸点の高い有機溶剤、例えばエチレングリコールの溶液から比較的高温長時間にわたって脱溶媒製膜を行なうと、球晶高次組織をもつ皮膜の得られることを見出し、その一軸伸長による変形挙動を光学的異方性の変化とともに詳細に観測している。すなわち、球晶の変形はアフィン変形則に従うのに対し、その内部の微結晶の再配向性は非アフィンのであり、たとえば変形にともない球晶ラメラの長軸である結晶 a 軸まわりの微結晶の回転、あるいは近似的ではあるが結晶 (100) 面での [010] あるいは [001] 方向への塑性滑り機構を考慮する必要のあることを指摘している。

3) 2成分配向系の力学異方性に関する一、二の試算。微結晶の力学異方性をその配向分布を用いて集合平均化し、多結晶体の力学異方性を無限小ひずみの弾性論の立場で表現しようとする試みは、すでに古く Reuss および Voigt によって行なわれているが、これらの手法を多成分系に拡張しようとする、いわゆる多体問題として困難性に逢着する。結晶性高分子を少なくとも結晶および非晶相の2成分系として取り扱う立場でも事情は同じである。著者はこの問題に対し、異方性の微結晶に等方性の非晶相を適当に貼り合わせた微視的な複合構造単位を仮想し、この単位の配向分布を考慮し、一体問題として巨視的な異方性を処理する方法と、結晶および非晶相の力学異方性をそれぞれ独立に一体問題として処理し、後に両相を半巨視的に複合させ二体問題として処理する方法との2方法を提案し、それぞれの定式化を行ない、実験結果と比較検討している。前者は非晶相の配向性を全く無視した点に大きい欠点をもつが、巨視的皮膜の任意方向の弾性係数あるいは弾性コンプライアンスを定式化した点に特長があり、力学的な多体問題に対しての一つの接近を示したものと見える。

以上要するに本論文はポリビニルアルコール皮膜の延伸にともなう分子配向とその結果発現する光学的および力学的異方性に関する研究結果をまとめたもので、それらの間の定量的関係を導いたのみならず、いくつかの基本的な光学定数を決定したもので、学術上はもちろん工業上にも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。