

氏 名	堀 田 鉄 也
	ほつ た てつ や
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 269 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 3 月 24 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	ポリ塩化ビニリデンの加工と微細組織の研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 河 合 弘 迪 教 授 小 野 木 重 治 教 授 堀 尾 正 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は塩化ビニリデン—塩化ビニル共重合体よりフィラメントおよびフィルム状成形品の加工過程を微細構造と主として力学的性質との関連性において解析したもので、緒言および本論13章より成っている。

第1章においては、本研究に使用された共重合体試料の諸性状について述べている。試料は過酸化触媒を用いて懸濁法によって塩化ビニリデンと塩化ビニルとを、0.862:0.138の割合で重合させたランダム共重合体に熱安定剤としてエポキシ化大豆油1部、可塑剤としてセバシン酸ジブチル7部を加え可塑化したものである。

第2章においては以上の試料の恒温加熱下における密度変化および球晶の直径変化を、20~150°Cの比較的広い温度範囲にわたって測定し、結晶化速度を検討している。すなわち Avrami および Evans の式から結晶化に関する諸定数を計算し、生長速度定数 $\langle K \rangle$ および $\langle G \rangle$ と核生成数 $\langle W \rangle$ とがいずれも80°C付近に一致した極大を示すことを見出している。この結果から核の生成および球晶の成長は、分子鎖拡散のための活性化エネルギーの和の関数として同一機構よりなることを推論している。

結晶化の形成を表わす Avrami 定数 $\langle n \rangle$ は試料の溶融温度ならびに冷却過程によって変化し、試料の融点である192°Cとほぼ等しい190°Cから急冷処理したものでは4、溶融温度が180°C以下のときは急冷物で3、溶融後ただちに結晶化させたものでは2となることを示している。さらに結晶化したものの密度の平衡値は結晶化温度により異なり、その極大を与える温度はやはり80°C付近であって、核生成および球晶成長速度が極大の場合に最高の結晶化度を得られることを結論している。

第3および4章は実際のフィラメントの溶融紡糸過程について実験的考察を行なったものである。

すなわち第3章においては溶融樹脂をノズルより圧出し、急冷水槽に到る区間においてフィラメントの冷却にともなう結晶化過程および分子鎖の流動配向過程を密度変化あるいはX線回折像の変化より追求し、第2章において得られた結晶化過程に関する知見に基づいて解析を行なっている。

その結果、流動配向度の大きい試料ほど結晶化誘導期間は短くなり、 $\langle n \rangle$ は4より小さくなり、予め結晶核の存在する可能性が大きいことを述べている。またいずれの試料においても、結晶化にともなう著しい複屈折度の増大が認められたが、結晶化前の流動配向による複屈折度の大きいほど結晶化にともなう複屈折度の増大は大きい。密度の増加と複屈折度の増大は直線的関係にあり、生長する結晶が常に一定の方向性をもつものであり、これらの結晶の異方性生長は、予め伸びて配向していた分子鎖が総状ミセル的に生長する結果であることおよび非晶部配向の複屈折への寄与は小さいことなどを結論している。

第4章はさらに急冷されたフィラメントの冷延伸過程における分子配向および結晶化について検討したものである。すなわち急冷フィラメントは延伸によって結晶化する以前にすでに分子配向性を生じ、例えば 0°C においては50%延伸物の結晶化はほとんど進まないが、 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ では同上延伸物はかなりの速度で三次元的な結晶生長を示し、 15°C における100%延伸物は一次元的結晶生長を示すことを認めている。

以上の結果から、著者は実際の紡糸過程においてわずかな延伸ひずみのかかる延伸過程初期においても、フィラメントの結晶生長速度はかなり高いので、延伸は非晶延伸と結晶延伸との中間的狀態にあり、結晶の微細組織は二ないし一次元的な生長様式をとって延伸配向されてゆくものと推定している。

第5章では以上の冷延伸過程に関する知見をさらに拡張するため、予め種々の条件で結晶化した未配向フィラメントを 20°C において種々の延伸速度で延伸した場合の結晶微細組織の変化をX線回折および電子顕微鏡によって観測している。その結果として結晶冷延伸の可能な条件を求め、また未配向状態における球晶組織の大きさが冷延伸性を支配することを結論している。

以上の第3ないし5章が実際のフィラメントの製造過程に比較的近い条件下における溶融紡糸、冷延伸過程の結晶化および分子配向性等の問題を取り扱ったのに対し、第6章はさらに広い条件下における延伸フィラメントの構造解析および二、三の性質、例えば熱収縮性等を追求したものである。

すなわち急冷試料に $-25\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で100%以上の延伸ひずみを与えた非晶延伸フィラメントおよび急冷フィラメントを 25°C で長時間放置充分結晶化させた未延伸フィラメントに $-15\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で300%以上の延伸ひずみを与えた結晶延伸フィラメントの応力-伸び曲線、広角X線回折および小角X線散乱による結晶配向度および長周期、さらにこれらの加熱収縮による変化等を詳細に求めている結果として前二章に得られた延伸フィラメントの微細組織およびその変化に対し構造模型を提出している。

第7章においては予め充分結晶化された未延伸フィラメントを $25\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で結晶延伸した試料について、延伸条件が試料の一定周波数 (138cps) における動的粘弾性の温度分散に及ぼす影響を $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の間に求めている。いずれの試料においても約 0°C に非晶鎖セグメントの熱拡散に帰属される主分散が観測されるが、緩和過程の活性化エネルギーは延伸条件にかかわらずほぼ 10Kcal/mole 程度であること、さらに主分散より高温側に微結晶粒界面の摩擦に帰属されるべき、いわゆる結晶分散が分離観測され、この分散は延伸程度および延伸温度の上昇とともに高温側にずれ、延伸による結晶組織の変化と充分な関連性をもつことを指摘している。

第8および9章は塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合樹脂の溶融押し急冷チューブの空気圧によるインフレーション法二軸延伸フィルムの製造過程の解析およびフィルムの微細構造、特に結晶配向と二、三

の物性との関連性を取り扱ったものである。

すなわち第8章ではインフレーション法による製膜におけるいわゆるシヨルダー点の位置、気泡径、捲取時の瞬間収縮率等に及ぼす空気圧、熔融樹脂押出量および延伸前チューブ温度分布等の影響を詳細に解析している。また第9章では押出しチューブの各位置における分子配向性をX線回折および複屈折度の測定から定量化し、一般にインフレーション法による製膜では分子鎖が機械方向に垂直、ほぼフィルム面に平行な面配向性を示すことを明らかにしている。

第10章はインフレーションフィルムの光学異方性と力学異方性との関連性を、機械方向の延伸条件を種々変化した試料について、複屈折度と応力-伸び曲線について詳細に求めている。力学的性質の異方性は光学的性質の異方性、すなわち定性的には前章に得られた分子配向性と充分な相関性をもって説明されるが、熱収縮性の異方性は必ずしも分子配向性とは相関性をもたないことを指摘している。この原因として、インフレーション法による二軸延伸過程において比較的終段に与えられた機械方向への付加的延伸による分子配向が熱的に最も不安定であり、この配向のランダム化が熱収縮に最も影響を与えることを結論している。

第11章は上述の熱収縮にともなう分子配向性の変化を赤外二色性の変化よりさらに定量的に取り扱ったものである。すなわち 1360cm^{-1} (CH_2 の縦ゆれ振動) バンドの赤外二色性を用いて分子鎖の延伸(機械)軸に対する配向極角に関する配向係数 f_θ およびフィルム面に対する配向方位角に関する配向係数 f_ϕ を定義し、分子鎖のフィルム内二軸配向性の評価を定量化している。熱収縮温度の上昇とともに、正の値を示した f_θ の値の減少することおよび負の値を示した f_ϕ が僅か負の値を増大することは、分子鎖のフィルム面内の配向がランダム化することおよび延伸(機械)軸方向へ垂直な方向への配向性の増大することを意味し、第10章に得られた定性的知見を定量的に支持している。

第12章は二軸配向フィルムの偏光入射光散乱理論に関する著者の最近の研究結果を追加したものである。Stein-Wilson による異方性素子がランダム配向した系からの光散乱理論を、さらに素子が方向相関をもって配向分布した系に拡張したものであって、光の波長と同等な比較的大きい結晶高次組織の配向状態の研究に将来有効に用いられるべきことを強調している。

論文審査の結果の要旨

本論文は塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体よりフィラメントおよびフィルム状成形品への加工過程を微細構造と二、三の物理的性質との関連性において解析したもので、緒言および本論13章より成っている。ポリ塩化ビニリデンは比較的古く開発された結晶性合成高分子であり、その塩化ビニルとの共重合体を含め工業的にはかなり多量に用いられているにもかかわらず、その構造と物性に関する基礎的知見で公表されたものが少ない。

著者は先ず第1章において本研究に用いられた樹脂の化学分析結果(モル比0.862:0.138塩化ビニリデン-塩化ビニルランダム共重合体)、および数平均分子量(7.11×10^4)、融点(192°C)、ガラス転位点(-1°C)等を示し、以下の研究にはこの樹脂に熱安定剤としてエポキシ化大豆油1部、可塑剤としてセバシン酸ジブチル7部を加えたものを使用したことを述べている。

第2章は以上の共重合体の結晶化動力学に関する結果をまとめたもので、20~150°Cの温度範囲で密度および生成球晶の直径の経時変化を測定した結果より、等温結晶化速度を求めている。その結果Avrami-Evansの式から結晶化に関する諸定数を算出し、生長速度定数 $\langle K \rangle$ および $\langle G \rangle$ と、核生成数 $\langle W \rangle$ がいずれも80°C付近に極大を示すことを認めている。この結果から核の生成および球晶の生長は、分子鎖拡散のための活性化エネルギーと凝集のための活性化エネルギーの和の関数として同一機構より成ることを推論している。

結晶化の形式を表わすAvrami定数 $\langle n \rangle$ は試料の熔融温度ならびに冷却過程によって変化し、試料の融点にはほぼ一致する190°Cの熔融温度より急冷したものでは4であり、熔融温度が180°C以下のときは急冷物で3、熔融後ただちに結晶化させたもので2となることを示している。さらに結晶化物の密度の平衡値は結晶化温度により異なり、平衡密度の最大を与える結晶化温度はやはり80°C付近であって、核生成および球晶生長速度極大の場合において最高の結晶化度の得られることを結論している。

第3ないし5章は前章に得られた結晶化動力学に関する知見に基づいて、実際のフィラメントの熔融紡糸過程における結晶化、および急冷フィラメントの冷延伸過程における分子配向をともなう結晶化、結晶微細組織の変化等を詳細に求めたものである。すなわち熔融紡糸過程において流動配向度の大きい試料ほど結晶化誘導期間は短くなり、Avramiの結晶化定数 $\langle n \rangle$ は4より小さくなる。このことは予め結晶核が存在することを暗示する。また、いずれの試料にも結晶化にともなって著しい複屈折度の増大が認められ、しかもこの複屈折度の増大が密度の増大と良好な比例関係にあることから、生長する結晶が常に一定の方向性を持ち、予め伸びて配向していた分子鎖が総状ミセル的に生長する結果であると結論している。

また冷延伸過程における結晶化については延伸温度および延伸率が分子配向結晶化に大きい影響を与え、例えば0°Cにおける冷延伸ではほとんど結晶化は起こらないが、未延伸状態ではほとんど結晶化の起らない5~10°Cの温度範囲でも50%延伸ひずみによってかなりの三次元的結晶化の起ること、また15°Cで100%延伸ひずみではすべて一次元的な結晶生長の起ることを示している。また予め種々の条件で結晶化された未配向フィラメントを20°Cで種々の延伸速度で延伸した場合の結晶微細組織の変化を電子顕微鏡により観測し、未配向状態における球晶組織の大きさおよび完全度が冷延伸性を支配することを述べている。

第6および7章は第4および5章が比較的实际の処理条件に近い加工過程の解析であったのに対比し、さらに広い処理条件下における未延伸および冷延伸フィラメントの構造解析を行ない、二、三の力学的性質との関連性を検討したものである。

すなわち第6章において主として延伸フィラメントの応力-伸び曲線と結晶配向度あるいは小角X線散乱による長周期、さらに熱収縮性との関係を論じている。また第7章では予め結晶化された未延伸フィラメントの粘弾性に及ぼす延伸条件の影響を一定周波数(139cps)の複素動的弾性率の-50~150°Cにわたる温度分散について論じたものである。その結果、約0°Cに出現する非晶鎖セグメントの熱拡散に帰属される主分散は延伸条件に余り左右されないが、これより高温に出現する微結晶粒界面の摩擦に帰属するべき結晶分散は延伸の程度および延伸温度の上昇とともに高温にずれ、結晶組織の生成と充分な関連性をもつことを明らかにしている。

第8ないし10章は樹脂の溶融押出し急冷チューブの空気圧によるインフレーション二軸延伸フィルムの製造過程の解析，この製造過程におこる結晶化および分子配向性の問題を，得られたフィルムの光学および力学的異方性との関連性において詳細に求めたもので，得られた結果を第3ないし6章のフィラメントの紡糸延伸過程に関する研究結果と比較し，微結晶および非晶鎖の二軸配向的生長および配向分布に重点をおいて研究している。

特に第11章においてはインフレーション二軸延伸フィルムの熱収縮異方性と分子配向性との関連性を，赤外二色性の変化より定量的に取り扱っている。すなわち 1360cm^{-1} (CH_2 の縦ゆれ振動) バンドの赤外二色性を用いて分子鎖の延伸（機械）軸に対する配向極角に関する配向係数 f_{θ} およびフィルム面に対する配向方位角に関する配向係数 f_{ϕ} を定義し，分子鎖のフィルム内二軸配向性の評価を定量化している。

熱収縮温度の上昇とともに，分子鎖のフィルム面内での配向のランダム化することおよび延伸（機械）軸に対し垂直な方向への配向性の増大を確認している。

第12章は二軸配向フィルムの偏光入射光散乱理論に関する著者の最近の研究結果を追加したものである。すなわち従来の Stein-Wilson による異方性素子がランダム配向した系からの光散乱理論を，さらに素子が方向相関をもって配向分布した系へ拡張したものであって，光の波長と同等な比較的大きい結晶高次組織の配向状態の研究に将来有効に用いられるべきものである。

これを要するに，本論文は従来比較的基礎的知見の少ないポリ塩化ビニリデン系樹脂の溶融状態からの結晶化および延伸配向結晶化，さらにそれらにともなう光学および力学的性質の変化を，実際のフィラメントおよびフィルム状成形物の製造過程との関連性において研究したもので，学術上のみならず技術的にも寄与するところが少なくなく，よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。