

|         |                                                                                      |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名     | THEIN KYU<br>テイ ン チュウ                                                                |
| 学位の種類   | 工 学 博 士                                                                              |
| 学位記番号   | 工 博 第 661 号                                                                          |
| 学位授与の日付 | 昭 和 55 年 3 月 24 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  | 工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻                                                              |
| 学位論文題目  | DYNAMIC BIREFRINGENCE STUDIES OF<br>SEMICRYSTALLINE POLYMERS<br>(結晶性高分子の動的複屈折に関する研究) |
| 論文調査委員  | (主 査)<br>教 授 河 合 弘 廸    教 授 小 野 木 重 治    教 授 西 島 安 則                                 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子固体物性の比較的新しい研究分野である流動光学の一研究手法として、新しい動的複屈折測定法を開発し、それを動的X線回折法と併用して、各種ポリエチレンの $\alpha$ および $\beta$ 力学分散の帰属研究を行った結果をとりまとめたもので、緒論、本論7章および総括よりなっている。

緒論では、結晶性高分子の力学緩和挙動がその内部構造の複雑性を反映して極めて複雑であり、その解析には内部構造応答との相関性を明確にする意味で、流動光学的研究手法の重要であることを指摘し、本研究の背景を論じている。

第1章では、周期的な力学刺激に対する高分子皮膜の複屈折変化、いわゆる動的複屈折応答を、力学応答と同時に測定しうる $\pi$ セクター法と称する新しい測定手法の開発結果を述べ、低密度ポリエチレン皮膜の測定結果から、その測定精度が極めて高いことを示している。

第2章では、球晶組織を有する低密度および中密度ポリエチレン皮膜の $\alpha$ 力学分散領域における動的複屈折の光学的分散挙動を観測し、いずれも皮膜の熱処理条件に大きく影響されること、また動的X線回折の測定結果とあわせ、これら力学および光学的分散挙動が、主として結晶粒の配向緩和機構により説明しうることを述べている。さらに力学分散データの周波数-温度換算に必要ないわゆる“たて移動因子”の温度依存性が、結晶格子ポテンシャルのぬりつぶし効果から、また光学分散データのそれが、結晶相の体積分率および非晶鎖セグメントの配向コンプライアンスの温度依存性から、それぞれ説明できることを示している。

第3章では、カレンダー成形法によって得られた高度一軸配向性の円筒晶組織をもつ高密度ポリエチレン皮膜を用い、その $\alpha_1$ 力学分散が基本的に二種の結晶配向緩和機構よりなることを実験的に明らかにしている。すなわち、本皮膜におけるラメラ晶の特殊配向性を利用して、皮膜の製膜方向(MD)の引張り変形においてはラメラ晶内結晶粒の結晶b軸(ラメラ軸)まわりの回転が、製膜方向に垂直方向(TD)の引張り変形においてはラメラ晶内結晶粒の結晶a軸まわりの回転がそれぞれ優先しており、共に皮膜の

$\alpha_1$  力学分散の基本応答機構であることを明らかにしている。

さらに MD の変形に際し、ラメラ晶自身の曲げ変形による負の形態複屈折を生じること、この変形機構が $\alpha$ 力学分散よりむしろ $\beta$ 力学分散に大きく寄与していることを明らかにしている。

第4章では、流動光学的諸関数と動的粘弾性関数の周波数分散挙動のより定量的な相関性を論じるため、構造要素の配向緩和スペクトルなる概念を新に定義し、これを流動光学的諸関数から比較的高精度で評価しうる方法を開発している。さらにこれらの結果を第2章で得られた低密度ポリエチレン皮膜の実験結果に適用し、同試料の $\alpha$ 力学および光学分散が、結晶粒の配向緩和に由来することを定量的に示している。

第5章では、第4章の成果をさらに第3章で得られたカレンダー成形高密度ポリエチレン皮膜の測定結果に適用し、より詳細な解析を行っている。すなわち、同皮膜の $\alpha$ 力学分散を $\alpha_1$ と $\alpha_2$ との二種の分散に分離し、それらの力学緩和スペクトルの定量的比較を行っている。さらに $\alpha$ 光学分散には上述の力学分散に対応した分離は見られず、その緩和過程の活性化エネルギーは MD と TD で同等であるが、TD の光学緩和スペクトルは MD のそれより長時間側に現われることなどを結論している。

第6章では、球晶組織をもつ高密度ポリエチレン皮膜について、その $\alpha$ および $\beta$ 力学分散領域における応答機構を詳細に観測した結果について述べている。すなわち、力学的分散には $\beta$ 、 $\alpha_1$ および $\alpha_2$ の三種の分散が観測され、一方、複屈折応答には $\beta$ および $\alpha$ の二種の分散が観測され、 $\alpha_1$ 力学分散が球晶組織の赤道近傍におけるラメラ晶内の結晶粒のラメラ軸まわりの回転配向緩和に帰属されること、さらに結晶格子の弾性コンプライアンスには $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 力学分散に対応する分散が観測され、前者は結晶粒の配向緩和によって誘起された見掛け上の分散であり、後者は結晶内分子鎖の回転振動の発現にともなう結晶自身の非弾性化による真の力学的分散に帰属されることを述べている。動的複屈折挙動に見られる $\alpha$ 光学分散がラメラ晶内結晶粒の配向緩和によることがより明確化され、一方、 $\beta$ 光学分散は球晶組織の変形にともなうラメラ晶自身の配向緩和に関連したものであることを推論している。

第7章では、第2および6章で述べられた低ないし高密度ポリエチレンの結果に、さらに異った高密度ポリエチレンの結果を加え、流動光学的挙動に及ぼす球晶組織の完全度の影響を系統的に論じている。すなわち、高密度ポリエチレンに対し、 $\beta$ 、 $\alpha_1$ および $\alpha_2$ の三種の力学的分散が観測されるのに対し、低密度ポリエチレンでは $\beta$ および $\alpha$ の二種の力学的分散が観測されること、 $\alpha_1$ 力学分散の基本的な応答機構である結晶粒の二種の回転配向緩和の相対的寄与が球晶組織の完全度と共に変化すること、また結晶格子の動的弾性コンプライアンスは、低密度ポリエチレンでは $\alpha$ 力学分散領域において何らの周波数分散を示さないのに比し、高密度ポリエチレンでは $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 力学分散に対応して周波数分散を示すことなどを指摘している。さらに非晶鎖セグメントの動的配向挙動にも論及し、低密度ポリエチレンの $\alpha$ 力学分散領域では非晶配向の分散寄与はほとんど見られないのに反し、高密度ポリエチレンの $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 力学分散領域ではかなりの寄与があり、 $\beta$ 力学分散領域では結晶配向の寄与より非晶配向の寄与が極めて大きいことを指摘している。

総括において、本研究で得られた結論を要約し、特にポリ $\alpha$ オレフィン類の力学緩和挙動の流動光学的解析に対し将来の研究の展望を行っている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、高分子固体物性の比較的新しい研究分野である流動光学の一研究手法として、新しい動的複屈折測定手法を開発し、その手法を動的X線回折法と併用して、結晶高次組織の配向様式また球晶組織の完全度の相違する各種ポリエチレンの $\alpha$ および $\beta$ 力学分散の帰属研究を行った結果をまとめたもので、緒論、本論7章および総括よりなっている。得られた主な成果は次のとおりである。

(1)  $\pi$ セクター法による動的複屈折の新しい測定法の開発。 $\pi$ セクター法と称する四連半円光学セクターを皮膜状試料の周期的変形に同期回転し、試料の動的複屈折変化を観測する新しい手法を開発した。本測定法は極めて微弱な複屈折変化をも安定に検出するもので、結晶高次組織の粗密が広範囲に相違する各種結晶性高分子皮膜の動的複屈折測定を可能にした。

(2) 配向緩和とスペクトルの定義と各種流動光学関数の統一的記述。構造要素の配向緩和に関する緩和時間分布スペクトルなる新しい概念の特性関数を定義し、応力-光学係数、応力-配向係数など各種流動光学関数の統一的記述を行い、これら流動光学関数より配向緩和とスペクトルを比較的高精度で決定する新しい手法を開発した。さらに試料の粘弾性関数と流動光学諸関数との定量的関係を配向緩和とスペクトルを通じ記述する一現象論を提案した。この結果力学的および流動光学的挙動の相互関係の理解を容易にした。

(3) ポリエチレンの $\alpha_1$ 力学分散の帰属。ポリエチレンの $\alpha_1$ 力学分散が、球晶組織を構成するラメラ晶内の結晶粒の配向回転緩和に帰属され、球晶赤道部では結晶粒の結晶b軸まわりの回転緩和が、球晶の極部ではa軸まわりの回転緩和がそれぞれ優先しておること、両者の $\alpha_1$ 力学分散への相対的寄与が球晶組織の完全度によって相違することを明らかにした。

(4) ポリエチレンの $\alpha_2$ 力学分散の帰属。ポリエチレン結晶の動的弾性コンプライアンスには、試料の $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 力学分散に対応して二つの分散が観測され、それらの相対的關係はやはり球晶組織の完全度によって相違する。前者の結晶弾性コンプライアンスの分散は、結晶粒の配向緩和によって誘起される見掛け上のものであり、後者の分散は結晶格子の秩序の乱れに由来する結晶自身の非弾性化によるものとして、 $\alpha_2$ 力学分散の帰属に対し一つの提案を行った。

(5) ポリエチレンの $\beta$ 力学分散の帰属。ポリエチレンの $\beta$ 力学分散が、球晶組織の変形に際し、その構成ラメラの配向に伴うラメラ間非晶鎖セグメントの配向緩和に帰属されることを明らかにした。

以上要するに、本論文は高精度の動的複屈折測定手法を開発し、動的X線回折法と併用して、ポリエチレンの $\alpha$ および $\beta$ 力学分散の帰属に対し、詳細な実験的検討を加えたものである。得られた成果は、結晶性高分子の固体物性に関し重要な知見を与えるもので、学術的、工業上寄与するところが少なくないと考えられる。

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。