

氏 名	田 川 高 司 た がわ たか し
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 976 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 52 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	CHAIN FOLDING STRUCTURE OF POLYETHYLENE FILMS

(ポリエチレンフィルムの折りたたみ鎖構造に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 小林恵之助 教 授 河合弘 勉 教 授 小野木重治

論 文 内 容 の 要 旨

ポリエチレンの結晶では分子鎖が折りたたまれていることが約20年前に発見されているが、大きく変形した場合に折りたたまれたまま滑るとか折りたたみがほどけるとかの定性的な論議に止まっている。

本論文はこの点を明らかにするため、赤外吸収スペクトルの解析からポリエチレンの熱成型フィルム中にある折りたたみ鎖構造 (fold 構造) の相対値が求められる定量法を案出し、延伸あるいは熱処理過程における unfolding 量と refolding 量を測定してポリエチレン膜の構造変化と変形機構について言及した第1部7章と、ポリエチレン膜の表面および内部におけるラメラ構造の配向を、本論文の著者が開発した走査型電子顕微鏡技術によって初めて明らかにしたところを述べた第2部4章からなっている。

第1部第1章(序論)では、従来 fold 量の測定方法がなかったため、ポリエチレン固体の変形過程について定量的議論に乏しかったことを指摘し、ついで第2章では、著者が考案した fold 量測定方法について詳述している。すなわち、高分子の赤外スペクトルにおける fold に帰属されるバンド測定から Koenig らが創めた定量法は、ポリエチレンの場合高圧下で結晶化した試料では fold が皆無であると仮定するなど欠陥があることに鑑み、標準ポリエチレン単結晶および標準 n-パラフィン単結晶の fold 含有率 C_f をそれぞれ1.0および0と定義し normalize することにより相対的な fold 量を正確に測定することが可能となったことを述べている。また誘導した C_f 値の計算式における定数値の妥当性を厚さの異なる単結晶についての実測から確認している。

第3章は、前章で確立した定量法によって延伸過程におけるポリエチレンフィルムの中の fold 量変化を調べた結果、ポリエチレンインフレーション膜をフィルムの成形方向 (MD) と平行に延伸すると unfolding は延伸倍率2~3倍で急激に起り始めること、MD 方向への延伸試料と、MD に垂直な方向(TD)への延伸試料では同一延伸倍率においても unfolding 量が異なること、同一倍率の延伸では延伸温度が低いほど unfolding 量は多くなること、などを見出している。そしてこれらの結果はフィルムの成型方向に延伸した際の変形機構として小林らが提案したラメラの回転、相互間および内部的滑りおよび分子鎖

の unfolding の組合せの考えを支持するものである。

第4章では、熱処理による分子鎖の refolding について述べている。すなわち、充分延伸することにより繊維構造に転換させ C_f 値が小さくなったポリエチレン膜を、収縮を許しながら110~125℃で熱処理すると、再組織化による C_f 値の回復がみられ、分子鎖が refolding すること、その挙動は従来の電子顕微鏡観察の結果と一致することを述べている。

第5章は第2章で触れたラメラの厚さと C_f 値の関係をくわしく取扱っている。

第6章は、著者の fold 定量法の問題点として、結晶化度の低いメルト-急冷試料の C_f 値や、バルク試料の C_f 値と単結晶試料の C_f 値の関係などにおいて異常が見出されることを示し、 C_f 値測定におよぼす fold 部以外の分子鎖のコンホメーションに言及している。

第7章では前章までの結果を総括し、総合的な考察を加えている。著者が出発点とした Koenig の式は fold 構造と非晶構造に対して一定の仮定をしているためその適用に制限を生じるが、求めた C_f 値は fold 量の相対値として同一試料の変化に対しては充分に使いものになると結論している。

第2部第1章(序論)では、走査型電子顕微鏡(SEM)が微細構造の観察において透過型電子顕微鏡(TEM)にまさる点を論じている。

第2章では、分解能が100Å程度のSEMでは、個々のラメラはその存在が検出される程度で、ラメラ各部の詳細を識別することはできないが、数枚のラメラが積層した構造やいわゆる row structure はSEMによりTEMの場合とは異なる特徴ある像が認められることを実例をもって示している。

第3章は、イオンエッチング法を応用したポリマーの内部構造観察について述べており、試料フィルムのMDまたはTDに平行に液体窒素温度で裂開し、その面をイオンエッチングしてSEMで観察すると、ラメラ構造の積み重なる状況から、表面構造と内部構造は一貫的であることが初めて明らかにされたとしている。

第4章には以上の結果を総括したうえ、高分子固体の変形過程を直接連続観察するなど将来SEMによって解かれるべき問題を提起して本論文を終結している。

論文審査の結果の要旨

ポリエチレンなどの線状高分子は結晶化のさい分子鎖が fold してラメラ構造を生成し、延伸によって繊維構造に移ることは既に周知の概念として一般に受け容れられている。その証左は極めて定性的なもので、たとえば電子顕微鏡的研究は主としてレプリカによる表面構造の観察をとおして、内部の構造変化も同様であろうと推量したものであり、延伸のさい実際にどれだけの unfolding が生じたかなどの定量的議論はなすすべもなかった。

本論文の著者は古くしてなお今日的な上記の課題にとり組み、自ら赤外線吸収による定量法を開発し、これを応用して延伸過程、熱処理過程における unfolding 量、refolding 量の変化を測定し、モデル物質としてとりあげたポリエチレンフィルムの延伸機構を考察する上に必要な定量的データを初めて提供した。著者はまた同じフィルムの微細構造特に内部構造の観察に走査型電子顕微鏡(SEM)を使用し、これまで観察できなかったフィルム内部のラメラ積層構造の高分解能写真撮影に成功した点は、高分子構造研

究における SEM の新しい応用分野を拓くもので極めてユニークである。

本論文で明らかにされた諸点は、次のとおりである。

1. 第1部の赤外線スペクトルによる研究では、適当な標準試料および波形解析法の採用によって、先行研究者が到達し得なかったポリエチレン中の fold 含有量を正確に測定する手法を確立した。著者はこの定量法を応用して、a 軸配向したポリエチレン膜を MD (成型方向) に沿って室温で充分延伸するとき約70%、TD (上と直角方向) では約80%の unfolding が起ることを確かめ、先行研究者が fold 含量0と推定した5000気圧の高圧下結晶化物においても unfolding 率は85%程度であることを初めて明らかにした。また低延伸倍率域における fold 量の変化、延伸方向、延伸温度の unfolding に与える影響を調べ、ポリエチレン膜の延伸機構に関する小林らの考えが定量的根拠から支持できるとした。さらに延伸試料の熱処理による refolding を測定し、125℃で処理すると MD 延伸試料ではほとんど100% refold する、すなわち未延伸試料の fold 含量に復元するのに対し、TD 延伸試料ではその半ば程度に止まるという極めて興味ある事実を明らかにした。著者はこれを熱処理前の fold 含量に関係あるのではないかと考えている。

著者はまた単結晶の層厚と fold 含量の関係について定量的検討を行ない、理論線上に実測値がよく乗ることから、本定量法の妥当性を立証しているが、一方に本定量法の適用できない二、三の例についても言及している。本定量法の導かれた理論的背景、現段階における fold 構造のコンホメーションについての知見の不足に鑑みれば、ある限界があるのはむしろ当然といえよう。

2. 第2部の研究は、SEM (走査型電子顕微鏡) を高分子の微細組織の研究に著者が初めて応用した pioneer work に関するものである。

著者はこのために特に開発した SEM 検鏡法とか試料作製法の改善について述べた上、液体窒素温度で割裂あるいは切断した a 軸配向フィルムの断面をイオンエッチングすることによって、ラメラ構造を浮き出させ、フィルム表面では既に検出されているラメラの積層 (row structure) が、そのまま連続してフィルム内部を充填している様子を初めて明らかにした多くの画質の高い写真を提示している。しかし本論文の範囲においては著者の最終目的である延伸過程の in situ 観察は達成されていない。その達成には技術的にもなお年月を要することであろう。

以上を要するに、本論文は赤外吸収スペクトルの解析によりポリエチレンフィルムの fold 構造の定量的測定を可能にし、延伸、熱処理のさいの構造変化、変形機構の解明に必要な定量的知見をもたらし、また同じフィルムの表面構造および内部構造の観察に走査型電子顕微鏡による新しい技法を拓いたもので、学術上、実際上貢献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。