

氏 名	もり た ひとし 森 田 均
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 48 号
学位授与の日付	平成 5 年 11 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	高分子フィルムの新しい延伸法と微細構造観察法に関する研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 小 西 孝 教 授 前川善一郎 教 授 松尾達樹 教 授 自念榮一

論 文 内 容 の 要 旨

高強度・高弾性高分子材料の最も大きな特徴は、単位重量あたりの強度の大きさである。軽量で高強度の材料は、特に運輸、航空、宇宙の分野において、燃費向上、高速化など多くのメリットをもたらす。また、汎用高分子材料の潜在能力を十分に引き出すことができれば、現在と同じ信頼性を持つ製品を数分の一、数十分の一の材料で作ることができ、省資源、省エネルギーや環境保全の立場から見ても非常に有益である。

申請者は、屈曲性高分子から高強度・高弾性率フィルムを得るための局所加熱延伸法として、片面ロール延伸法: URD 法 (Unilateral roller drawing method) を考案した。この URD 法で延伸したポリエチレンフィルムの最大強度は、延伸倍率 (λ) > 25 で 1 GPa、最大弾性率は、40 GPa が得られた。URD 法で延伸した試料の折り畳み度合いをフーリエ変換赤外スペクトルによって測定した結果、折り畳みを有効に引き伸ばすための条件は、 $120^{\circ}\text{C} < T_d < 135^{\circ}\text{C}$ で $\lambda > 15$ であることがわかった。試料の構造を広角および小角 X 線 で調べたところ、(200) 面配向を示し、 λ にともなって、直列 2 相構造から分子鎖の緊張した単一構造に変化することが示唆された。示差走査熱量計 (DSC) の融解ピーク挙動から、 λ の増加にともなって試料中の伸び切り分子鎖が増加し、構造の均一性が増すことがわかった。試料の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、ぜい性的な破壊を起こしており、破断面の形状からも高強度・高弾性率が支持された。

分子鎖のコンフォメーションの違いが、URD 法での延伸にどのような影響を与えるかは非常に興味ある問題である。そこで、らせん構造を持つポリプロピレンを URD 法で延伸し、物性と構造について研究した。延伸倍率 (λ) による試料の強度および弾性率の変化は、 $\lambda < 13$ で λ に伴って増加し、 $\lambda = 13$ 付近で最大強度 0.76 GPa、最大弾性率 10 GPa を示したあと減少した。これは、高延伸倍率の試料内部での欠陥の発生を示唆している。広角 X 線回折図形によると、得られた延伸試料はポリエチレンのような面配向ではなく 1 軸配向を示し、その配向度は、 $\lambda > 10$ ではほとんど変化しなかった。DSC 融解ピークのピークトップ温度は、 $\lambda < 12$ の範囲で λ にともなって約 11°C 上昇するが、 $\lambda > 12$ で減少する。 λ にともなうピークの形状の変化と合せて考えると、高延伸倍率で分子鎖が切断している可能性がある。

URD 法で得られた試料は、高強度・高弾性率化という材料の高性能化と表裏一体となった短所を必然的に持っている。それは、フィブリル化、座屈などの現象である。このような材料の変形機構は、色々な方法で検討されてきたが、最終的には電子顕微鏡による直接観察を要求されることが多く、従来は化学またはイオンエッチングによって構造を明瞭にしてから観察を行っていた。しかし、化学エッチングは処理時間が長いうえ、融け出した試料による濃度変化や廃液処理の問題がある。低温プラズマによるエッチン

グは化学エッチングの持つこのような欠点がなく、エッチング速度がイオンエッチングより速く、高速イオンによる表面の損傷も少ない。そこで、低温プラズマによるエッチングを SEM による表面観察の前処理として利用するための研究を行った。まず、ポリエチレン球晶を低温プラズマ処理したときの表面形態について研究した。その結果、適度な低温プラズマ処理を行うことによって、ポリエチレン球晶の表面に多重のラメラ構造の側面部分が露出し、その形態を明瞭に観察できるようになることがわかった。種々の条件で処理と観察を行った結果、SEM で観察するための最適条件は、プラズマガスとして O_2 を用い、処理出力は 200 W から 300 W、処理時間は 20 分程度であった。

延伸した高分子材料に低温プラズマ処理を行うと層構造が発現する。この層構造の形状と X 線回折図形とを比較したところ、層構造が常に分子配向に対して垂直に形成されることがわかった。このことを利用すると X 線回折法では得られなかったミクロンオーダーの微細構造を SEM で観察することができる。この層構造は、高分子-高分子のエピタキシャル成長によって形成された 2 次構造物であると思われる。

再延伸によってポリエチレンに発現した変形帯を観察するために、低温プラズマ処理を用いた。その結果、変形帯部分に現われる層構造は、その他の部分の層構造より層間隔が広いことがわかった。同一条件の処理で異なった層構造が得られたことから、変形帯部分では非晶領域の増加もしくは結晶の回転が起きていると思われる。URD 法で延伸した試料に発現した変形帯にプラズマ処理を行って発現した層構造は、冷延伸試料のそれと形状が異なっていた。また層構造の向きも異なっており、変形帯形成時の分子鎖の挙動に差があることが示唆された。

論文審査の結果の要旨

本論文は汎用高分子に高付加価値を与えるために、ポリエチレン、ポリプロピレンにゾーンメルト法を応用した延伸法を見だし、高強力、高弾性率材料を製作した。一方作りだされた材料の構造を調べるために、低温プラズマによって材料をエッチングし、表面ならびに内部構造を電子顕微鏡によって観察し、変形時のキンクか座屈かの判定に寄与した。オレフィン系高分子にたいするエッチングの条件を見だし、応用した例は他にない新しい研究方法である。

この研究に関する論文 4 編は全部申請者が筆頭著者であり、参考文献は 4 編を数える。また、日本以外で行われた国際学会に 4 回出席し発表している。

以上の結果から本論文は博士（工学）を授与するのに適当と認める。