

# 論文内容要旨（和文）

平成26年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏名 橋本 祥典



論文題目 高分子フィルムの高速延伸挙動と高次構造形成に関する基礎研究

高分子フィルムの延伸加工における挙動の把握は、物性制御及び向上に不可欠である。特に、フィルムは二次元的広がりを持つため、物性の面内での均質性も重要な問題となる。高分子フィルムの延伸速度は、産業プロセスではポリプロピレン (PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET) 等の汎用樹脂において、高速化が進んでおり、延伸速度は400m/minから500m/minに及ぶ。しかし、高速延伸化では、配向結晶化をはじめとした急な構造変化の要因となり、適正な延伸条件を制限することに繋がり、プロセスウィンドウを狭くする。この事情により、延伸加工条件は試行錯誤の末、見出されているといった現状がある。実験室レベルでは、延伸速度が1m/min以下の報告が多く、工業的に行われている延伸速度に比べて2桁も低い。高分子フィルムの延伸過程における状態をオンラインで計測することで、適正な延伸条件を評価することが望まれる。

本研究では、実験室スケールにおいても高速延伸時における高次構造形成評価を行うことが重要と考え、高速延伸可能なフィルム二軸延伸装置と高速度偏光カメラを組み合わせた試験装置の応用を検討し、複屈折評価を通じてフィルムの延伸加工における高次構造形成評価を行った。高速カメラは、高い時間分解能をもっており、5000fps以上の観測が可能である。また、二次元分布をも観察することができ、各延伸方式の挙動を比較考察することもできる。応力光学則は、高分子の溶融状態において複屈折から応力を定めるが、ガラス～ゴム転移状態において応力光学係数は変化することが知られている。また、高次構造形成は、非晶性及び結晶性ポリマーで大きく異なる。非晶性ポリマーでは、ランダムコイル状高分子鎖の変形で論じることが可能であるのに対し、結晶性ポリマーでは、その結晶構造及び配向が問題となり、高次構造形成はより複雑となる。高速延伸によって、高次構造形成は速い変化が起こり、また延伸後の緩和も見逃せない重要な現象である。本研究では、特徴の異なる非晶性ポリマー、結晶性ポリマーについて、高速延伸過程における光学位相差を計測して高次構造評価を行った。複合系として、非晶性/結晶性ポリマーからなる二層フィルム延伸を考察する。概要は、以下の通りである。

(1) 非晶性ポリマーとして、環状オレフィン・コポリマー (COC) を用いて、ガラス転移温度より高い温度で延伸速度を低速1m/minから高速60m/minに変化させることにより、位相差の変化を評価した。応力光学係数は、低速延伸では $1.6\text{GPa}^{-1}$ に収束することが示され、高速では光弾性係数に漸近する挙動が確認された。また、高速延伸によって到達位相差は高くなるが、延伸後の緩和、延伸温度が得られる配向度及び物性にとって支配的であることがわかった。一軸延伸では、自由幅及び一定幅一軸延伸のいずれにおいても、同様の結果が得られた。二軸延伸では、一軸延伸と配向様式が異なり、延伸速度が高次構造に及ぼす効果を熱分析及び力学試験によって比較考察した。

(2) 結晶性ポリマーとして、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を用いて、一軸・二軸延伸条件を検討した。延伸時の位相差計測によって複屈折評価を行い、低速延伸から高速延伸の範囲で、ゴム状態における応力光学係数を求め、 $0.05\text{--}1.6\text{GPa}^{-1}$ の範囲を取ることを示した。一軸延伸は一定幅で行うことで応力光学係数の値が広い範囲を取ることが示され、プロセスウィンドウを広くする延伸方式であることが示唆された。結晶相と非晶相の複屈折への寄与を評価したところ、一定幅一軸延伸では非晶相の配向が遅れて現れ、その後の速い配向が起こり、非晶相の寄与が大きいことが分かった。二軸延伸では、融点近傍でのみ延伸が可能であった。融点以下 $130^\circ\text{C}$ では、結晶構造の破壊とみられる構造形成が観察され、広角X線回折(WAXD)、熱分析によってこれを裏付けることができる結果が得

られた。高速カメラにより延伸開始から緩和過程までの考察を行い、高次構造評価を行うのに有用であることを示す。

(3) 二層フィルムとして、COP/LLDPEを作製した。延伸時には、各層の粘弾性特性に起因する接着層のずり変形が生じる。各層の高次構造単層では得られなかつた延伸性が得られ、延伸性の高いフィルムが延伸性の低いフィルムに仕事を行うことで、延伸限界以上に延伸される挙動を示した。位相差測定を行ったところ、各層の延伸限界内では位相差の加成性が成り立つが、さらに高い倍率まで延伸することで延伸限界以上の高次構造を考察した。

本研究で行った高速延伸はこの可能性を支持するものと考える。本研究による高速延伸挙動を位相差計測により評価する手法は、フィルムの光学物性を評価のみならず、高次構造解析に有用であることを確認した。工業生産における延伸を見越した基礎研究が求められ、新規高分子フィルムに対しても今後展開することで、試行錯誤によるフィルム延伸プロセス検討時間を短縮し、評価手法と製品開発の両面でのさらなる発展を期待する。

# 論文内容要旨（英文）

平成 28 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏名 橋本 祥典



論文題目 Basic studies on structural developments and high-speed drawing behaviors of polymer films

Understanding formation of higher order structure is an important issue in controlling and enhancing properties of polymer film by stretching process. Nowadays, film stretching speed has been increasing in industrial process up to 400m/min to 500m/min. However, high-speed stretching involves sudden structural changes such as strain-induced crystallization, which narrows suitable process window. Laboratory scale studies report stretching speed behaviors mostly below 1m/min, which is far too below industrial process.

In this study, novel system was made by combining film stretcher with high-speed polarizing camera. Higher order structure of polymer film during high-speed stretching was evaluated by measuring optical retardation development. High-speed camera also enables to observe two-dimensional distribution of polymer film, which provides more insight into its behaviors. Relationship between stress and birefringence known as stress-optical rule (SOR) is discussed. Studies are as follows;

- (1) Stretching of Cyclic olefin copolymer (COC) film was conducted at speed of 1m/min to 60m/min. At slow stretching speeds, the stress optical constant (SOC) settles at

value  $1.6\text{GPa}^{-1}$ . With fast stretching speeds, SOC approached the photo-elastic constant (PEC) at glass state. Relaxation after stretching was found decisive for structural formation. Techniques of thermal analysis was applied to evaluate higher order structures.

(2) Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) film was investigated. SOC at rubbery state indicated that the value varies between  $0.05\text{--}1.6\text{GPa}^{-1}$ . Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) measurements were applied to evaluate the contribution to birefringence of the crystalline and amorphous phases and to characterize stretching modes. In simultaneous biaxial stretching, the melting temperature proved critical to structural formation.

(3) Stretching of two-layer film composed of cyclo-olefin polymer (COP) and linear low-density polyethylene was investigated. Combination of two polymer films showed enhancement in stretchability, retardation measurement revealed certain configuration of this effects.

These studies are expected to extend laboratory studies of polymer processing comparable to industrial process, reducing trial and error investigation of suitable process window.

# 学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 31年 2月 5日

有機材料システム研究科長 殿

## 課程博士論文審査委員会

主査 伊藤 浩志

副査 森 秀晴

副査 杉本 昌隆

副査 松葉 豪

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

## 記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 橋本 祥典		
論文題目	高分子フィルムの高速延伸挙動と高次構造形成に関する基礎研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 31年 1月 28日～ 平成 31年 2月 4日
論文公聴会	平成 31年 2月 4日	場所	工学部 GMAP 4-406 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 31年 2月 4日

### 学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文は、合計5章で構成され、高分子フィルムの高速延伸挙動と高次構造形成について研究をした内容である。高分子フィルムの実製造においては、生産性向上の観点から、延伸速度は高速化が進んでおり、汎用樹脂では、延伸速度は500m/minに及んでいる。延伸速度は配向結晶化等の急な構造変化の要因となり、その速度は適正な延伸条件を制限することにつながるため高速延伸挙動の把握は重要である。実験室レベルでは低速領域における基礎研究が多く、高速延伸に関する詳細な解析報告は少ない。本論文では、高速延伸を可能としたフィルム二軸延伸装置を用いて、高速度偏光カメラを利用し、延伸過程における位相差・複屈折解析によって高次構造形成機構を考察し、高速延伸について新たな知見を得た内容である。第1章は序論として、本研究の着想に至った背景について述べた。第2章では、非晶性ポリマーである環状オレフィン・コポリマーを取り上げ、延伸プロセスにおける延伸速度と分子配向の関係を明らかにするために、低速から高速延伸を行い、応力光学則に基づき高速延伸挙動の特異性を示した。第3章では、結晶性ポリマーである超高分子量ポリエチレンを取り上げ、延伸速度、延伸温度と結晶構造についての相関を調べ、高速延伸によって、配向度や結晶化度が高くなることを示した。一軸、幅拘束一軸延伸方式等の違いについて、結晶相、非晶相を分離し、フィルムの結晶化挙動への各分子鎖の寄与を評価することを通じて高次構造形成機構を考察した。第4章では、シクロオレフィンポリマーと直鎖状低密度ポリエチレンによる積層フィルムを作製し、単層との比較を行った。中間層による接着効果によって延伸性が向上し、延伸応力・位相差観察によって構造形成と延伸性の向上を議論した。

本学位論文は、高分子フィルムの高速延伸過程における高次構造形成の考察に高速度偏光カメラによるオンライン位相差計測が適していることを示し、得られた延伸フィルムの構造解析を通じて高速延伸挙動を関連付けて論文にまとめている。研究背景および目的が的確に述べられ、論文構成も適切で体裁も整っている。さらに各章の研究内容について、目的やその取り組み方、結果に対する考察やその記述も論理的になされており、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。研究テーマの新規性・独自性については、査読付きの英文学術論文誌に2報が掲載済みとなっており、本研究に対して客観的な評価が得られている。また、これまで国際学会で1件、国内学会で2件の口頭発表を行っている。本学位論文は学位論文審査基準（大学院有機材料システム研究科博士後期課程）を満たしており、合格と判定した。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

### 最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は、学位論文を中心とした60分の口頭発表ならびに30分の質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分にあり、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格と判定した。