



Title	高压結晶化高分子の構造化学的研究
Author(s)	長谷川, 僚三
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/30240">https://hdl.handle.net/11094/30240</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	はせがわりょうぞう	長谷川 僚三
学位の種類	理学博士	
学位記番号	第	2215号
学位授与の日付	昭和46年3月25日	
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻	
	学位規則第5条第1項該当	
学位論文題目	<b>高压結晶化高分子の構造化学的研究</b>	
論文審査委員	(主査) 教授 田所 宏行	
	(副査) 教授 藤田 博 教授 角戸 正夫	

### 論文内容の要旨

- 高分子試料の処理を行うのに適する高圧装置を開発し、いくつかの結晶性高分子について高圧下で結晶化および熱処理を試みた。得られた試料に高圧結晶変態の生成および結晶度、配向等の変化を見出し、構造化学的見地から検討した。さらに高圧下における結晶変態の安定性に関してポテンシャルエネルギー計算を含む詳細な研究を行った。
- 無機化合物の磁気的性質測定用の高圧装置（基礎工学部川井研究室）を原型として、高分子用の高圧結晶化熱処理装置を試作した。本装置の特長は構造解析に有用な配向試料を油圧を用いて安全に高圧下熱処理（1～5000気圧, 0～350°C）できることである。
- アイソタクチックおよびシンジオタクチックポリプロピレン  $\{CH_2-CH(CH_3)\}_n$ , アイソタクチックポリ-4-メチルペンテン-1(P4MP1),  $\{CH_2-CH\}_{n_1}$ , およびアイソタクチック-1,2-ポリ-  

$$CH_2$$
  

$$CH_3-CH-CH_3$$
  
-4-メチルペンタジエン-1,3  $\{CH_2-CH\}_{n_2}$ について高圧結晶化（熱処理）を行い、高圧結晶変態の生成、結晶度の増加および異常配向等の現象を見出した。P4MP1の通常試料では結晶領域の方が非晶領域よりも低密度であるという異常な性質が知られているが、高圧下熱処理によってより高密度の結晶変態が生成することを見出した。このとき試料の融解、配向の変化は認められず固相で高圧型へ転移した。このような固相転移による配向した高圧結晶変態の生成は今までに例がない。さらにこれを常圧下で熱処理すると通常の結晶型に戻ることが判明した。
- ポリフッ化ビニリデン(PVDF),  $\{CH_2-CF_2\}_n$ の3つの結晶変態(I, IIおよびIII型)の生成および転移現象を高圧を含む種々の条件の下で研究した。常圧下では融解状態より結晶化して得られるIII型が最も安定である。I型は延伸、高圧等の条件下で生成し、高圧下で最も安定である。III型は高

圧結晶化およびジメチルスルホキシド溶液から生成し、高圧処理に関してⅠ型とⅡ型との中間的な変態である。

5. PVDF 各変態の結晶構造をX線回折により明らかにした。Ⅰ型については斜方晶系の単位胞 [ $a=8.58\text{ \AA}$ ,  $b=4.91\text{ \AA}$ ,  $c$  (繊維軸) =  $2.56\text{ \AA}$ , 空間群  $Cm2m-C_{2v}^{14}$ ] に2本のジグザグ分子鎖を含む構造を確認した。平面ジグザグ分子内のフッ素原子間距離は  $2.56\text{ \AA}$  でファンデルワールス半径の2倍  $2.70\text{ \AA}$  と比べて小さい。この立体障害を緩和する試みとして、交互に  $CF_2$  原子団が振れたジグザグ分子鎖を含む統計的結晶構造を検討し、その可能性を認めた。Ⅱ型については  $\beta=90^\circ$  の格子を持つ単斜晶系の単位胞 [ $a=4.96\text{ \AA}$ ,  $b=9.64\text{ \AA}$ ,  $c$  (繊維軸) =  $4.62\text{ \AA}$ , 空間群  $P2_1c-C_{2h}^5$ ] に2本の映進面対称を持つ  $TGT\bar{G}$  型分子鎖を含む構造を決定した。分子内フッ素原子間距離は  $2.70\text{ \AA}$  で丁度ファンデルワールス半径の2倍と一致している。Ⅲ型についてはⅠ型と似た構造で2本のジグザグ分子鎖が単斜晶系に変形した単位胞 [ $a=8.66\text{ \AA}$ ,  $b=4.93\text{ \AA}$ ,  $c$  (繊維軸) =  $2.58\text{ \AA}$ ,  $\beta=97^\circ$ , 空間群  $C2-C_2^3$ ] に入っている構造を明らかにした。結晶領域の密度はⅠ型( $1.97\text{ g/cc}$ )、Ⅱ型( $1.93\text{ g/cc}$ )の順になり、高圧下でこの順に安定な事実をよく説明することができる。

6. PVDF の各変態の安定性を検討する一つの試みとして、分子内および分子間ポテンシャルエネルギーをファンデルワールスおよび双極子相互作用を考慮して計算した。前者についてはレナルド・ジジョーンズ型関数、後者については部分電荷を仮定したクーロン型関数を使用した。このエネルギー計算の結果、ジグザグ分子鎖(Ⅰ型およびⅢ型)は分子内のフッ素原子の立体障害および双極子相互作用のために  $TGT\bar{G}$  型(Ⅱ型)より不安定なことが認められ(ジグザグ分子鎖,  $-0.40\text{ kcal/mol}$  モルモノマー単位;  $TGT\bar{G}$  型,  $-1.09\text{ kcal}$ ), Ⅰ型およびⅢ型が特殊な条件でのみ生成する実験事実を説明できる。結晶全体のエネルギーはⅠ型およびⅡ型について、分子間相互作用エネルギーはⅠ型の方が大きいので(Ⅰ型,  $-5.27\text{ kcal}$ ; Ⅱ型,  $-4.80\text{ kcal}$ )、両者あまり大きな差が認められない(Ⅰ型,  $-5.67\text{ kcal}$ ; Ⅱ型,  $-5.89\text{ kcal}$ )。

### 論文の審査結果の要旨

長谷川僚三君の論文は「高圧結晶化高分子の構造化学的研究」と題するものである。

内容は五部から成り、まず第一部では新しい高分子用高圧結晶化(熱処理)装置の製作と高圧実験法について報告されている。本学基礎工学部川井研究室で開発されたマイクロボンベを原型として、高分子試料に適する新しい高圧結晶化装置を製作した。高圧下熱処理実験技術を確立し、ポリエチレンの高圧結晶化を行い伸びた分子鎖からなるラメラ構造を確認した。

第二部においてはいくつかのビニル系立体規則性高分子について高圧下熱処理の効果を明らかにした。その結果、試料の結晶度が、著しく高くなることを見出し、構造化学的研究に有用な試料の一つの新しい調製法を確立した。ポリ-4-メチルペンテン-1の通常試料では結晶領域の方が、非晶領域よりも低密度であるという異常な現象が知られているが、高圧下熱処理によってより高密度の新しい結晶変態が固相で通常変態から生成した。

第三部以下はポリフッ化ビニリデンに関する研究で、高圧を含む種々の条件下における多形現象の観察(第三部)、X線回折によるⅡ型およびⅢ型における分子・結晶構造の決定およびⅠ型結晶構造の精

密化(第四部)ならびに分子内分子間ポテンシャルエネルギー計算による各変態の安定性の検討(第五部)からなる。Ⅱ型は常圧下で安定であり、Ⅰ型は高圧下で安定であることおよびⅢ型は両者の中間的であることが明らかとなった。Ⅰ型およびⅢ型では分子鎖はジグザグ型であるが、これは分子内相互作用の面から比較的不安定である。一方Ⅱ型はTGTG型であって1本の分子鎖として前者より安定である。結晶全体のポテンシャルエネルギーとしては、Ⅰ型の方が分子間相互作用が強く、Ⅰ型およびⅡ型で大きな差は認められない。上記の興味ある転移に関する実験事実は各変態の分子・結晶構造、エネルギー計算結果および精密に求めた結晶領域の密度の値よりよく理解できる。

以上、長谷川君は新しい高圧実験装置の開発より始め、結晶性高分子の高圧を含む種々の条件下における多形現象と構造との関係を明らかにした。この種の研究はほとんど前例がなく、同君の研究は高分子科学に新しい有用な知見を与えたものである。よって本論文は理学博士の学位論文として充分価値あるものと認める。