

Title	結晶性高分子の構造と力学的性質の関係 : その分子論的考察
Author(s)	田代, 孝二
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32105
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"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	由代孝二
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4 2 1 4 号
学位授与の日付	昭和 53 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	結晶性高分子の構造と力学的性質の関係：その分子論的考察
論文審査委員	(主査) 教授 田所 宏行 (副査) 教授 角戸 正夫 教授 小高 忠男 講師 小林 雅通

論文内容の要旨

固体高分子の力学的性質を分子論的に解釈することは、高分子学における1つの大きい目標である。結晶域と非晶域の複雑な多相系である結晶性高分子の場合、各結晶相、非晶相の力学的性質を知ることがその第1歩になる。しかし、非晶相に関しては構造自体が極めて複雑で、種々の議論がなされており、現在分子論的考察は非常に困難な状況である。一方、結晶相については、X線回折法、分光学的方法によって分子構造、結晶構造が数多くのポリマーについて明らかにされ、また測定法の進歩により結晶弾性率や圧縮率等の精度高いデータが広範囲のポリマーについて得られつつある。従って明確な構造を基に、力学的データを分子内、分子間力から詳しく議論することが可能な段階になってきた。また分子内、分子間力が直接反映している赤外、ラマン分光学的データは力学的性質と相補的關係にあり、両者を併せることでより確実な総合的考察を行いうる。逆に、こうして確められた分子内、分子間相互作用を他の高分子結晶に適用することにより、その結晶の有するであろう力学的性質を予想することができるはずである。そしてこれらの知見は、今後、bulkyな高分子物質の力学挙動を考える上での基礎を与えるであろう。最近高圧押し出しにより製造されたポリエチレン等が“超高弾性率”を示し、それが押しきり分子鎖の存在に基づくとされている。このことは、実用面においても結晶相のもつ力学的性質の解明が増々重要になってきていることを示している。以上の如く、結晶相の力学的性質の分子論的検討が必要であるにもかかわらず、その理論的複雑さから十分な考察がなされていないのが現状である。本研究は、これらの点を背景として、結晶相の力学的性質、中でも特に基礎的に重要な弾性定数の理論的取扱いの方法を確立し、これを若干の高分子に適用したものである。

(1) 高分子結晶は、共有結合で形成された分子鎖が弱い分子間力によって集合したものである。それ

故、構造的、実的に重要な分子鎖軸方向の弾性率は、孤立鎖のそれで近似できる。最近特に工業的注目を浴びている超高弾性率繊維ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド等を例として、分子構造と結晶弾性率の密接な関係を理論的に明らかにした。弾性率の計算値と実測値との一致は良好である。また、外力が加えられた時に歪エネルギーが結合長や結合角にどの程度分布するのか、いわゆるポテンシャルエネルギー分布の新しい概念を導入し、分子鎖の力学変形機構を検討した。

(2) 従来、分子鎖軸方向の弾性率を計算する方法が種々提案されてきた。それらは分子鎖の変形がおこる際の束縛条件によってかなり異った値を与え、その条件を確立することは弾性率の分子論的解釈上、非常に重要な点である。著者は分子鎖軸方向の結晶弾性率の新しい計算方法を導出し、規則正しい結晶格子中に存在するらせん状高分子鎖の場合、延伸に際してはらせん対称を一定に保つような変形がおこることを明らかにした。さらに、弾性率が、分子鎖の幾何学的構造で定まる因子と力の定数の因子の積に支配されていることを明らかにし、種々の高分子の弾性率と分子構造の関係をこれらの因子から解釈した。

(3) 分子内だけではなく分子間相互作用をも含めて議論するには、3次元結晶弾性率の理論計算がさらに重要である。しかし、従来提案されてきた方法は単位格子中の原子についての全パラメーターの値を用いて出発しなければならず、従ってその適用は最も単純なポリエチレンに限られ、種々の分子間相互作用が力学的性質に及ぼす効果についての分子論的考察はほとんど行われていなかった。著者は、結晶格子の空間群対称を利用し、いわゆる結晶学的非対称単位を記述するに十分な数にまでパラメーターの数を減少させる新しい方法を見出した。これにより計算容量は大きく低下し、初めて、複雑な構造をもった高分子結晶への適用が可能となった。

(4) (3)で導出した理論式を、種々の分子間相互作用を有する高分子結晶に適用した。van der Waals相互作用が支配している斜方晶系ポリエチレンについて求めた結晶弾性率および線圧縮率の異方性理論曲線は、実測結果と極めて良い一致を示した。またポテンシャルエネルギー分布を基に、引張り力や静水圧による結晶の変形機構について検討した。分子間水素結合を有するポリビニルアルコールについては、ヤング率と熱膨張率の最大方向がほぼ一致することを見出し、水素結合の非調和効果の役割について言及した。またポリフッ化ビニリデンでは、静電相互作用がヤング率異方性等の性質を大きく支配していることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

田代君の論文は具体的な分子構造、結晶構造および分子内・分子間ポテンシャル関数を用いて高分子鎖および3次元結晶の弾性定数を計算する一般的な理論式を導き、種々の結晶性高分子に適用して実験結果と比較したものである。

分子鎖方向のヤング率は高分子の性質として特に重要なものであるが、その値はポリエチレン($235 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$) やポリ-p-フェニレンテレフタルアミド $\{ \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \}_n$ (153×10^{10})

のように極めて高いものからポリエチレンオキシベンゾアート $[-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$ (6×10^{10}) のように低いものまで測定されている。同君は分子変形モードを定量的に表現する方法として歪エネルギーの各分子内座標への分布関数を用いることを新たに提案し、さらにヤング率は分子の幾何学構造による因子と力の定数による因子との積の形で書き表わされることを理論的に示し、これによって上記のような実際のヤング率の大小と分子構造との関係が極めて合理的に説明されることを明らかにした。

3次元結晶の弾性定数を計算する理論式は城および宮沢によって導かれたが、この方法では単位胞中に含まれるすべての原子に関するパラメーターを必要とするので計算量が多く、これまで最も簡単なポリエチレン以外に適用された例はなかった。田代君は結晶対称を利用することによって必要最少限の独立なパラメーター（結晶学的非対称単位1個）のみを用いて計算する方法を開発し、これによって複雑な構造をもつ結晶についての計算がはじめて可能となった。さらにこの方法をポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデンなどの結晶に適用した。得られた弾性定数の異方性は実測結果とよく対応し、とくにポリエチレンについて計算した線圧縮率の値は最近測定された信頼度の高い実験値とよく一致した。

以上のように同君の論文は結晶性高分子の力学的性質と具体的な結晶構造および分子内、分子間相互作用との相関関係を明らかにする端緒を開いた点で重要であり、理学博士の論文として十分価値あるものと認める。