

Title	固体高分子の誘電的挙動と構造の関係
Author(s)	田中, 章
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32374
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)	田 中 章
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 3 4 0 号
学位授与の日付	昭和 53 年 6 月 13 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	固体高分子の誘電的挙動と構造の関係
論文審査委員	(主査) 教授 小高 忠男 教授 田所 宏行 教授 藤田 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は2つの章から構成されており、I章はガラス転移点以下で観測される固体高分子の誘電緩和を site-model 理論により解釈し、分子オーダーの構造との関係を明らかにした。

I-1項では現在得られている高分子の中で最も結晶に近く、誘電測定可能な大きさの重合物が得られる固相重合ポリオキシメチレンの低温域(-60°C附近)に観測される誘電吸収の機構を解明し、この吸収が結晶欠陥域中の分子鎖末端部の運動に由来することを結論づけた。さらに、この誘電吸収の繊維軸に対する異方性を site-model 理論にもとづいて解釈し、構造との関係を明らかにした。

I-2項では主鎖に剛直な α -ヘリックスを持ち側鎖に極性エステル基を持つポリ- γ -ベンジル-L-グルタメートとポリ- γ -メチル-L-グルタメートのガラス状態における側鎖緩和を偏光赤外測定とコンホメーション解析から推定される α -ヘリックスの双極子が互いに打ち消し合うよう配列し、側鎖の内部回転角がボルツマン分布している構造にもとづいて Hoffman らの理論を改良して定量的に説明した。

I-3項では立体規則性ポリメチルメタクリレート of 側鎖緩和を解釈し、 α -メチル基が緩和時間に強い影響を及ぼしていることを解明し、立体規則性による緩和現象の相違を分子論的に説明出来た。

II章ではゴム状態における結晶性高分子の非晶緩和と分子コンホメーションとの関係を調べた。

II-1項ではポリイソブチレンのゴム状態における可能なコンホメーションをエネルギー計算、非摂動平均自乗末端間距離、NMR二次能率から推定し、非晶緩和の強度との比較により、ゴム状態のコンホメーションが結晶のそれに近いことを示した。

II-2項ではポリエチレンテレフタレートとポリカーボネートの非晶緩和強度にもとづいてゴム状

態の分子コンホメーションを結晶中および θ 状態におけるコンホメーションと比較してモンテカルロ法により推定した。その結果、熱処理により容易に結晶化するポリエチレンテレフタレートはゴム状態と言えども結晶のコンホメーションが残っているが、結晶化が容易でないポリカーボネートでは結晶のコンホメーションとはかなり相違していることが判明し、分子コンホメーションと物理的性質の間に密接な関係が結晶性高分子にあることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本研究は高分子固体の示す誘電緩和現象の観測とその分子論的解釈を通じて、緩和現象と高分子鎖の立体化学的構造及び分子形態との関係を明らかにしたものである。

本論文は2部から構成されており、第1部では高分子のガラス転移点以下で観測される低温・高周波の誘電緩和現象、とくに固相重合法で得られたポリオキシメチレン結晶の分子鎖末端に由来する緩和、主鎖が剛直な α -ヘリックス形態をとるポリグルタミン酸エステルの側鎖緩和、立体規則性ポリメタクリル酸メチルの側鎖緩和に及ぼす α -メチル基の効果などをHoffmanによるsite model理論の拡張によって解釈し、分子構造との関係を明らかにした。

第2部ではゴム状態における結晶性高分子の主鎖の非晶緩和と分子鎖の形態について、エネルギー計算、非摂動平均自乗末端間距離、NMR 2次能率の計算と実測などによって分子鎖の形態を推定し、誘電非晶緩和強度との比較によって、ポリイソブチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどについて分子鎖の局所的な形態と結晶化のし易さとの関係を明らかにした。

元来、無定形状態の高分子鎖の形態の解析は結晶状態のそれと異なり、決め手となる実験的手段を欠いており、本論文は誘電緩和の方法を新しい形態解析法として位置づけたもので、無定形高分子物質の構造と物性の関係の解明に重要な貢献をしたものであり、理学博士の学位論文として十分価値のあるものと認める。