



Title	ラマン分光法によるポリエチレン固体およびn-アルカン分子集合系における構造の規則性と分子運動の研究
Author(s)	趙, 鏞海
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35529">https://hdl.handle.net/11094/35529</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">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・（本籍）	ちょう 趙	よん 鏞	へ 海
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	7 5 8 9	号
学位授与の日付	昭和 62 年 3 月 18 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	ラマン分光法によるポリエチレン固体および n-アルカン分子集合系 における構造の規則性と分子運動の研究		
論文審査委員	(主査) 教 授 小林 雅通		
	(副査) 教 授 小高 忠男      教 授 京極 好正      講 師 高橋 泰洋		

### 論 文 内 容 の 要 旨

部分結晶性高分子固体における非晶相は物性、機能に支配的な影響を及ぼしているが、その分子レベルの構造については局所的な秩序性や運動性など重要な問題が未解決のまま残されている。本研究はポリエチレン（PE）のラマンバンドが分子鎖コンフォメーションの秩序性に密接に関係している点に着目し、強度とトランス連鎖長との関係を詳細に調べて、非晶領域の秩序性尺度であるトランス分率を直接求める解析法を確立した。また、固体における分子鎖の運動に関する情報をバンド巾から求める一般的な方法を理論、実験両面から検討した。

種々の PE 試料についてラマン強度の結晶度、温度依存性を詳細に調べた結果、非晶中の規則鎖（トランス連鎖）構造を直接反映する 3 つのバンドを見いだした。これらのバンド強度をトランス連鎖長および D-H ランダム共重合物の CH<sub>2</sub> 連鎖長の統計分布より定量解析した結果、「規則性バンド強度は各振動モードに特有なある長さ m（限界規則鎖長）以上のトランス連鎖の量に比例する。」ことがわかった。これに基づいて、非晶領域のトランス分率 X<sub>t</sub> を算出する式を導き、各温度での X<sub>t</sub> を求めた。その結果、ガラス転移点以下では X<sub>t</sub> ≒ 0.7、融点近傍で X<sub>t</sub> ≒ 0.5 またトランス-ゴーシュエネルギー差は 0.75 Kcal/mol となり、非晶中の分子鎖は、同じ温度の液体に比べて、より規則的な構造を取っていると結論した。

一方、尿素 n-アルカン包接化合物の相転移に伴うスペクトル変化を調べた結果、n-アルカン分子鎖の再配向運動が生じている高温相（六方晶）において、バンド巾の温度依存性が振動モードによって著しく異なることを見いだした。この事実を理論的に説明する目的で、サイトモデルを用いてラマン分極率テンソル成分の自己相関々数およびバンドプロフィール I<sub>ij</sub>(ω) の一般的表現を導いた。

$$I_{ij}(\omega) = \frac{K_R}{2\pi N} \sum_{k=1}^N [\alpha_{ij}^s(k)]^2 \frac{2(\lambda_k + \gamma)}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\lambda_k + \gamma)^2}$$

その結果、再配向緩和より生じるバンドは「中心周波数 $\omega_0$ は同じであるが、巾 $(\lambda_k + \gamma)$ の異なったローレンツ関数の重ね合せとして表現される。」ことがわかった。尿素 $n$ -アルカン包接化合物に本理論を適用した結果、モードによるバンド巾の温度依存性の差は、各モードに含まれる $\lambda_k$ の差として統一的に説明でき、バンド巾(半値巾)のArrheniusプロットから活性化エネルギーが求まることを示した。本理論は赤外スペクトルにも適用でき、振動スペクトルのバンド巾から分子運動に関する知見が得られることを明らかにした。

## 論文の審査結果の要旨

結晶性高分子固体に含まれる非晶相は固体物性を支配する重要な部分であるがその分子レベルでの構造に関しては分子鎖の局所的な秩序性や運動状態など不明な点が多く残されている。赤外、ラマン分光法による非晶構造の研究も数多く報告されているが結晶化度、lateral order等の構造パラメータの相対的な評価に止まっていた。趙君は非晶構造に関する分光学的研究の基礎として、最も基本的なポリエチレン(PE)の系について分子鎖の立体配座規則性および運動状態とスペクトル強度やバンド巾との定量的な関係を実験および理論の両面から解明する研究を行った。

PE試料のラマンバンドの強度が分子鎖の秩序性の尺度であるトランス連鎖長と密接に関係している点に着目して、バンド強度の結晶化度および温度依存性を調べ、またエチレン-重水素化エチレン共重合物における連鎖長の統計的分布とバンド強度の定量解析(同立体希釈法)により各バンドが出現するために必要最小限のトランス連鎖長(限界規則鎖長)を決定した。これを用いて非晶相中のトランス配座の分率を算出する方法を導き、その結果、固体中で結晶相、中間相と共存している非晶相を構成する分子鎖は同じ温度の液体に比べてトランス分率の高い、より規則的な構造をとっていることを明らかにした。

一方、固体中の高分子鎖の運動とバンド巾の関係をあきらかにする目的で、全トランス構造を保ったままで分子の回転運動のみが生じている $n$ -アルカン-尿素包接化合物の高温相(六方晶)について、バンド巾の温度依存性を単結晶も用いて詳細に調べ、それが振動モードおよび偏光成分によって著しく異なることを見いだした。各モードのラマン分極率テンソル成分の自己相関関数を理論的に導き、上記の実験結果を定量的に説明するとともに回転ゆらぎの活性化エネルギーを評価できることを示した。この方法は定性的には分子鎖配座の動的変換を伴うPE非晶相にも適用できる。

以上のように趙君の研究は高分子固体の非晶領域における分子構造の規則性を定量的に考察し、固体中の分子運動に関する情報を振動分光法によって求める方法を確立したものでその意義は大きく、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。