



Title	高結晶性ポリマーの分子変形機構と力学的性質に関する振動分光学的研究
Author(s)	呉, 剛
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35958
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 >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【4】

氏名・（本籍）	う 氏 名	が ん 剛
学 位 の 種 類	理 学 博 士	
学 位 記 番 号	第 8 0 5 2 号	
学位授与の日付	昭 和 63 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	高結晶性ポリマーの分子変形機構と力学的性質に関する 振動分光学的研究	
論文審査委員	(主査) 教 授 小林 雅通 (副査) 教 授 勝部 幸輝	教 授 寺本 明夫

論 文 内 容 の 要 旨

近年、実用的要請から、高分子物質の力学的特質を結晶域のとりうる極限值にまで近づけようとする試みが盛んに行われている。このための基礎研究として、高分子結晶の力学挙動を分子レベルにまで立ち入って解明することは極めて重要であり、新規高分子開発における確たる指針をも与えるものと考えられる。しかし、この目的に沿った従来の研究は初期ヤング率の測定評価にとどまり、外部力場の印加によって高分子結晶中に実際に誘起される分子変形を実験的立場から検討した例はほとんど見られない。著者は局所構造や分子力場の変化に特に敏感な赤外・ラマン振動分光法を主たる測定手段として用い、応力下における高分子鎖変形の様子を分子構造、結晶構造との関わりにおいて詳細に追跡した。さらに、それを基に、分子力場の非調和効果およびヤング率の応力、温度依存性を格子力学的手法で評価し、高分子結晶の示す応力-歪-温度の関係すなわち状態方程式の解析にまで論及した。

(1) 平面ジグザグ型コンフォメーションのポリエチレン (PE) とポリジアセチレン (PDA) , およびらせん型のポリオキシメチレン (POM) とポリエチレンオキシベンゾエート (PEOB) α 型を試料として、張力下における振動スペクトル変化を測定した。いずれの場合も、主鎖に関する振動モードの低波数シフトが観測されたが、PEおよびPDAの場合、骨格伸縮モードのシフトが特に大きい。一方、POMおよびPEOBの場合は、骨格変角およびねじれモードの波数シフトが顕著であった。このように分子鎖コンフォメーションの相違により、応力下のスペクトル変化に大きな差が見られた。これらの実験結果は、格子力学により理論予測した分子鎖変形の様子と極めて密接な関係にあることが判明し、高分子鎖の力学変形機構解明における振動分光法の有用性が明らかになった。

(2) 一般の高分子物質では結晶と非晶が共存するため、外部から印加した応力は、試料の中で必ずし

も一様には分布しない。従って、結晶域の弾性率の定量的評価に際しては、高分子単結晶試料を用いることが理想的である。本研究では、高分子としては唯一の巨大単結晶であるPDAを用い、分光測定を通じて、ヤング率の応力、温度依存性を詳しく測定した。その結果は実測した単結晶の応力-歪曲線と比較的良好な対応を示した。ヤング率は高温でかなりの低下を示すが、その原因として分子鎖ねじれモードの重要な役割を指摘した。

(3) 同様の分光学的手法で求めたPOMのヤング率はX線回析法による結晶弾性率の値とは相当異なっていることがわかった。この原因としてX線法で一般に採用されている応力均一分布モデルの欠点を指摘し、より高次の力学複合モデルを用いてX線結晶ヤング率実測値を補正した。その結果、低温では両方法によるヤング率の値が良い一致を示すこと、高温での結晶弾性率低下が分子鎖熱運動に由来するものであることが判明した。また、延伸倍率の異なる種々のPOM試料について、応力下での振動数シフトの様子が互いに相当異っていることを見出し、結晶域の力学変形を追跡する上で試料全体としてのモルフォロジーの考慮が極めて重要であることが明らかになった。

以上のように、高分子鎖の力学変形挙動に及ぼす応力、温度の効果を振動分光法に基づき定量的に評価するとともに、熱運動やモルフォロジーなど力学挙動に影響する種々の要因を明らかにした。高分子の力学物性を分子レベルで論じる新しい実験手法を開拓することができたと考えている。

論文の審査結果の要旨

最近、超延伸超高弾性率繊維のように高分子物質の力学的性質を結晶領域のとり得る極限值に近づける試みが盛んである。しかしその基礎となる高分子結晶の力学挙動についての分子レベルでの考察、とくに温度、応力依存性を含む詳細な研究はほとんどなされていない。

呉君は高分子の力学変形機構を分子論的に解明する手段として、赤外・ラマン分光法が分子構造や分子内ポテンシャルの変化に極めて敏感であり、さらに振動数データから直接弾性定数を計算できる点に着目し、これとバルクの力学測定およびX線回析法を併用して応力下における分子鎖変形の様子を高度に結晶配向化した代表的な繊維であるポリエチレン(PE)とポリオキシメチレン(POM)の超高弾性率繊維、およびポリジアセチレン(PDA)単結晶について詳細に調べた。これに基づいて分子内力場の非調和効果、ヤング率の応力、温度依存性を格子力学理論によって評価し、高分子結晶についての状態方程式の解析を進めて多くの基本的に重要な結果を得た。

(1) 張力の増加と共に主鎖骨格の振動モードが低波数シフトするが、PE、PDAのような平面ジグザグ分子では伸縮の、またPOMのようならせん分子では変角とねじれモードのシフトが顕著で、分子変形に対するコンフォメーションの効果を分光学的に正確に捉え得ることを実証した。(2) PDA単結晶について分光学的に求めたヤング率の応力、温度依存性は実測の応力-歪曲線と良く対応し、また高温におけるヤング率の低下は分子鎖のねじれモードによることを示した。(3) POMについて分光学的手法で求めたヤング率はX線回析法による結晶ヤング率の値とかなり異なるが、この原因としてX

線法で一般に採用されている応力均一分布モデルに問題があることを指摘してより高次の複合モデルを用いて結晶ヤング率の実測値を補正する方法を提案した。

以上のように呉君の研究は高分子繊維の力学挙動の分子論的解明に振動分光法を取り入れた新しい研究法を開拓したもので、理学博士の学位論文として充分価値あるものと認める。