



Title	含フッ素アクリル系高分子の材料物性に関する研究
Author(s)	小泉, 舜
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38300">https://hdl.handle.net/11094/38300</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 小 泉 舜

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 1 0 4 5 1 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 4 年 11 月 27 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 名 含フッ素アクリル系高分子の材料物性に関する研究

論 文 審 査 委 員 (主査)  
教 授 平木 昭夫

教 授 青木 亮三 教 授 野村 正勝

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光学材料として広く応用され、また、電気材料としても興味ある、フッ素をその分子中に含むアクリル系高分子の、材料物性に関する研究成果をまとめたものであり、以下の8章より構成されている。

第1章では、本研究の対象である含フッ素アクリル樹脂の材料工学的な背景を述べるとともに、研究の目的について記述した。

第2章では、本研究で使用した含フッ素アクリル系高分子の合成法と、そのキャラクタリゼーションについて記した。即ち、一連のポリ（フルオロアルキル メタクリル酸エステル）〔Poly (FMA) と略記した〕系とポリ（フルオロアルキル  $\alpha$ -フルオロアクリル酸エステル）〔Poly (FFA) と略記した〕系のポリマーを合成し、分子量の測定結果と、赤外吸収スペクトル及び $^1\text{H}$ 、 $^{19}\text{F}$ 核磁気共鳴吸収による分子構造の解析結果について述べた。

第3章では、含フッ素アクリル系ポリマーの用途の一つである、光学材料の基礎的性質として、屈折率の測定と計算を行った結果について述べ、分子構造との関連、分子中の水素をフッ素で置換した場合の屈折率に与える影響について考察した。

第4章では、第2章で合成した材料の熱的性質の研究結果について記述した。即ち、示差走査型熱分析計 (DSC)、熱天秤 (TGA) などにより、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) と熱分解性を調べ、フッ素導入が熱的性質の改善に効果のあることを明らかにした。特に主鎖  $\alpha$  位にフッ素を導入した Poly (FFA) 系の  $T_g$  と熱分解開始温度の改善が著しいことを見出した。

第5章では、一連の含フッ素アクリル系高分子の力学的性質として、動的粘弾性の研究結果について記述した。主鎖  $\alpha$  位にフッ素を導入した Poly (FFA) 系高分子が、弾性率が低く柔軟性に富む有用な材料であることを報告し、併せて力学的緩和現象について論じた。

第6章では、電気的性質として誘電測定を行い、誘電特性と分子構造との関連について研究した結果について記述した。即ち、各誘電緩和過程の活性化エンタルピーを求め、高温の緩和 ( $\alpha$  緩和) に WLF 式が適用出来ることを証明し、この緩和を主鎖のミクロブラウン運動に基づくものとした。また、低温緩和 ( $\gamma$  緩和) を側鎖の局所的な運動

によるものとし、側鎖のダイポールモーメントを求めた。

第7章では、含フッ素アクリル系高分子の表面特性を濡れの臨界面張力  $\gamma_c$  と Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) により研究した結果について述べた。即ち、ESCA スペクトルの帰属を明らかにするとともに、表面濡れ性にフッ素ないしフッ素を含む基の表面配向が強く関係していることを実験的に証明した。

第8章では、本研究で得られた成果を総括し、結論とした。

## 論文審査の結果の要旨

含フッ素アクリル系高分子は、低表面エネルギーの性質を有するとともに、透明で低い屈折率を有する材料であり、この性質を利用して撥水・撥油剤や光学材料として盛んに応用されているが、耐熱性、力学的性質、光学的性質、表面の性質などについての更なる改良の要求が多い。

本研究はこのような工業的な背景のもとに、一連の含フッ素アクリル系高分子の合成を行ない、その物性を研究しており、その主な成果は次の通りである。

- 1) 新規な含フッ素アクリル系高分子として、主鎖  $\alpha$  位がフッ素であり、側鎖に種々の含フッ素アルキル基をもつ一連の Poly (FFA) 系ポリマーを合成し、その材料物性を、既知の Poly (FMA) 系ポリマーと比較検討している。その結果、 $\alpha$  位へのフッ素の導入により、耐熱性と熱分解性が顕著に改良されるとともに、弾性率が低くなり柔軟性に富む材料となり、脆弱性が改良されることを見いだしている。
- 2) 屈折率と分子構造の関連について研究し、分子中の水素およびメチル基のフッ素による置換の屈折率への影響を詳細に考察している。フッ素による置換は、分子屈折を高めると同時に分子容をも高め、分子容の増加の割合が大きいために、含フッ素アクリル系高分子は屈折率の低下が起こることを示している。
- 3) 誘電的性質を詳細に調べ、分子構造および分子運動との関連、特にフッ素置換の影響について研究している。高温に見いだされる  $\alpha$  緩和と、低温域に現われる  $\gamma$  緩和の活性化エンタルピーを評価し、それぞれの解析帰属を行なっている。主鎖  $\alpha$  位フッ素置換の Poly (FFA) 系のガラス転移温度が高くなる理由は、主鎖の極性の増大による分子の屈曲性の低下によるとしている。

また、側鎖の分極モーメントを求め、側鎖末端の構造の差異を明らかにしている。

- 4) 表面に関する研究を臨界面張力  $\gamma_c$  と ESCA について行ない、表面濡れ性と分子構造との関連について研究している。表面濡れ性には、分子の骨格構造と側鎖アルキル基の構造が影響し、特に側鎖フルオロアルキル基の構造の影響が大きいことを明らかにしている。また、表面濡れ性には、フッ素ないしフッ素を含む基のフィルム表面への配向と密接に関連していることを実験的に証明している。

以上の結果は、含フッ素アクリル系高分子の応用および性質の改良に関して多くの基礎的知見を与え、これに基づいて有用な光学材料の開発指針を示すもので、材料開発の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。