

Title	Vibrational Spectroscopic Study on Structures and Transition Behavior of Ion-containing Long Chain Compounds
Author(s)	石岡, 努
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/418">https://hdl.handle.net/11094/418</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 【 1 】

氏名・(本籍)	石 岡 努
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 9260 号
学位授与の日付	平成 2 年 6 月 15 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	Vibrational Spectroscopic Study on Structures and Transition Behavior of Ion-containing Long Chain Compounds (含イオン長鎖化合物の構造および転移挙動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 小高 忠男 教授 寺本 明夫 教授 高木 俊夫

## 論文内容の要旨

含イオン長鎖化合物は無機ガラス、高分子電解質、アイオノマー、アイオネン、有機多糖ゲルなどを含む幅広い分野である。これらの化合物の構造はイオンを含む数 nm から数  $\mu\text{m}$  大のドメインと無極性鎖部分にマイクロ相分離をすることが知られている。またこれらは無極性長鎖化合物に比べイオン間相互作用に起因する融点の上昇、弾性定数、溶融粘度値の増加など特徴的な物性を持つため工業材料として広範に利用されている。本研究で私は種々の含イオン長鎖化合物のうち特にエチレン-メタクリル酸系アイオノマーの構造と弾性定数値との間の関係を主に振動分光法を用い調べた。

ポリエチレン主鎖中に数モル%のメタクリル酸基を含むアイオノマー“サーリン”は中和によりイオン対が逆ミセル状のイオンクラスターを非晶固体中で形成する。私はまず最初にイオンクラスターの大きさを X 線小角散乱法を用い調べた。クラスターは球状で中心のイオンコアとそれをとりまく炭化水素鎖のシェルから構成されていることが知られている。私は小角散乱測定結果の解析によりコア半径 0.38 - 0.40 nm とシェル半径 0.84 - 0.75 nm を評価した。またクラスターの内部構造を赤外吸収分光法を用い調べた。その結果、メタクリル酸亜鉛塩構造単位が 3 つ寄り集まりクラスターを形成することを明らかにし、それらの単位の間働く振動相互作用の大きさを定量的に評価した。

私は次にアイオノマーの構造と弾性定数値との間の関係を調べた。アイオノマー試料はイオンクラスター、メタクリル酸二量体、ポリメチレン鎖の結晶、非晶、中間相から成る多成分系である。私は試料の 30℃ から 180℃ までの弾性定数値 ( $C_{11}$ ) の温度変化をブリルアン散乱法を用い測定し、これと上記の各成分の構造の温度変化との間の相関を調べた。その結果、弾性定数値の変化とポリメチレン鎖の結晶以

外の領域に存在する伸び切ったトランス連鎖，すなわち中間相の重量分率の温度変化との間に良い相関が認められた。これはイオン基の存在が中間相と熱的に安定化させその結果弾性定数値の温度依存性に影響を与えるものとして解釈された。

私はさらにイオン基の存在がポリメチレン鎖のコンホメーションの温度変化に影響を与えるという上記結論を確認するために、イオンを含む長鎖低分子物質である長鎖アルキルDABCOハライド塩の温度変化に伴う分子構造変化を振動分光法により調べた。その結果、無極性のn-アルカンの融点に比べアルキルDABCO塩ではアルキル鎖のall-transコンホメーションから液体状のコンホメーションへの変化が約100Kほど高温側で起こることを確認した。

これら含イオン長鎖化合物試料は一般に非晶性であり、その分子レベルでの構造研究において結晶性物質に通常用いられる広角X線法等により得られる情報量は少なく、独自のマイクロキャラクティゼーション法の開発が必要である。私は新しい分析法として顕微ラマン法に着目し、そのスペクトルの空間分解能を評価し、偏光スペクトルの定量解析法を確立した。

## 論文審査の結果の要旨

含イオン高分子(イオノマー)はイオン基部分と無極性長鎖部分より構成され、凝集系ではイオン部分が寄り集ってクラスターを形成し、融点(軟化点)の上昇や力学的強度・弾性率の増加をもたらすので工業材料として広く利用されている。しかし、これらは非晶ないしは低結晶性で、複雑な多相系であるために、分子レベルの構造については未解決の問題が多く残されていた。

石岡努君はイオノマーの構造と力学物性との相関を解明することを目的として以下の研究を行った。

- (1) イオンクラスターの構造と吸湿に伴う構造変化：ポリエチレン主鎖中に数モル%のメタクリル酸金属塩を含むイオノマー中に形成されるイオンクラスターによるX線小角散乱曲線の定量解析よりクラスターの大きさおよび形状に関するパラメータの含水量依存性を求めた。一方、赤外バンドが含水量により著しく変化することを利用して内部構造を考察し、亜鉛塩の場合、構造単位が3ヶ集ってクラスターを形成することを明らかにすると共に、それらの間に働く相互作用の力の定数を求めた。
- (2) イオノマーの弾性定数と炭化水素鎖の構造：イオノマーは上記のイオンクラスターの他に未中和の極性基、炭化水素鎖の結晶、非晶、および中間相を含む複雑な多相系である。イオノマーに特有な力学的挙動が主にどの部分の構造に由来するかを明らかにする目的で、固体から液体に亘る弾性定数( $C_{11}$ )の温度変化を亜鉛塩、ナトリウム塩、および比較のために同程度の結晶化度を有する低密度ポリエチレンについてブリルアン散乱法で測定し、同時に、各領域での構造の温度依存性を赤外・ラマン分光で解析して両者を比較検討した。その結果、イオノマーの弾性率が高温まで保持されるのは部分的トランス連鎖構造をとる中間相がイオン基の存在によって熱的に安定化されるためと結論した。このことはモデル長鎖化合物の相転移の研究からも支持された。

以上のように、石岡君の研究はこれまで未知であったイオノマーの構造と力学的性質との相関を明らかにすると共に、複雑な多相系の構造研究に指針を与えたもので、理学博士の論文として十分価値あるものと認める。