

Title	Dielectric Study of Dynamics and Conformation of Aliphatic Polyester Chains
Author(s)	任, 金棟
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/44037">http://hdl.handle.net/11094/44037</a>
DOI	
rights	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

氏名	任 金 棟
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 7 5 5 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 15 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	Dielectric Study of Dynamics and Conformation of Aliphatic Polyester Chains (脂肪族ポリエステル分子鎖のダイナミックスと形態に関する誘電的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 足立桂一郎  (副査) 教 授 則末 尚志 教 授 佐藤 尚弘 教 授 城田 靖彦

### 論 文 内 容 の 要 旨

ポリ乳酸(PLA)は主鎖に平行な双極子が直接連結した構造を持つA1型ポリマーに属している。A1型高分子では、高分子全体の双極子ベクトルPが常に末端間ベクトルRに比例しているため、その誘電緩和スペクトルは厳密に末端間ベクトルのゆらぎを反映している。一方、すでに研究が行われている脂肪族ポリエステルでは双極子能率を持つエステル基の間に無極性のメチレン基があり、双極子ベクトルの自乗平均 $\langle P^2 \rangle$ が末端間ベクトルの自乗平均 $\langle R^2 \rangle$ に比例している。このような高分子をA2型と呼ぶ。本論文では、無定形のポリ乳酸(DL-PLA)のバルク状態および溶液状態について、誘電緩和および粘弾性緩和挙動を詳しく調べた。またA2型高分子の挙動と比較した。さらに典型的なA2型高分子である、ポリペンタデカラクトン(PPDL)の誘電緩和を測定し、メチレン基の数と双極子能率の大きさの関係を検討した。また結晶性高分子であるL-PLAとDL-PLAの混合系についても測定を行い、DL-PLA分子の運動に対する結晶ドメインの束縛効果についても調べた。

無定形のポリ乳酸(DL-PLA)のバルクおよび溶液の研究では、*d*-LactideおよびL-lactideを1:1で混合しランダム共重合により無定形PLAを合成した。この試料を注意深く分別し、分子量分布の狭い試料を調製した。誘電測定の結果、広い温度および周波数範囲にノーマルモード( $\alpha_n$ )、セグメントモード( $\alpha_s$ )、ローカルモード( $\beta$ )の三つの誘電緩和が観測された。 $\alpha_n$ 緩和はA1型双極子により起り、強い分子量依存性を示した。 $\alpha_s$ 緩和は主鎖と垂直な双極子により起り、局所的セグメント運動による。また $\beta$ 緩和は分子鎖の回転振動によると帰属された。本論文の主題であるノーマルモード( $\alpha_n$ )緩和について解析を行うため、半経験的分子軌道法によりモノマー単位の双極子能率を推定した。 $\alpha_n$ 緩和の緩和時間 $\tau$ の分子量M依存性を検討した結果、分子量が特性分子量 $M_c$ より低いとき、 $\tau \propto M^2$ となりRouse理論によりよく説明できた。一方、 $M > M_c$ 時 $\tau \propto M^{3.5}$ となり、管再構成理論から説明できた。粘弾性測定を行ない、平坦領域の弾性率から絡み合い点間分子量 $M_e$ を7700と決定したが、特性分子量は $M_c = 13000$ となり、粘弾性と誘電緩和がよく対応していることがわかった。以上の結果をtype-A2ポリマーの挙動と比較したところ、大きな違いがないことが明らかとなった。

次にポリ乳酸(DL-PLA)の希薄溶液と準希薄溶液における誘電的ノーマルモードを調べ、結果をバネービード模型やスケーリング理論と比較した。希薄溶液では最長緩和時間 $\tau_n$ の分子量依存性がRouse-Zimm理論とよく一致し

た。準希薄場合には  $\tau_n$  の濃度依存性が Muthukumar-Freed 理論とよく合うことが分かった。回転異性体近似に基づいてポリエステル ( $(\cdot(\cdot R_{n+1} \cdot \text{COO})_m \cdot)$ ) の双極子モーメントの理論計算を行った。ここに R は  $\text{CH}_2$  基を示す。またポリエステルのベンゼン溶液における緩和強度を測定し、計算と比較したところ、ポリエステルの自乗平均末端間距離を M で割った値が  $\text{CH}_2$  基の長さにほとんど依存しないことが分かった。DL-PLA/L-PLA ブレンドの研究では結晶化度の増加に従ってセグメントモードとノーマルモードの緩和スペクトルがブロードになり、緩和時間分布が結晶の存在によって大きな影響を受けることが明かとなった。

### 論文審査の結果の要旨

主鎖に平行な双極子を持つ A 型高分子は高分子鎖全体の双極子ベクトル P が末端間ベクトル R に比例しているの  
で、その誘電緩和スペクトルは末端間ベクトルのゆらぎを反映している。ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルは双極  
子能率を持つエステル基の間に無極性のメチレン基があり、P の統計平均が R の平均に比例している A2 型に属する。  
一方、ポリ乳酸はメチレン基を含まないために、P は R に常に比例しており A1 型に属する。本論文では、無定形の  
ポリ乳酸 (DL-PLA) のバルク状態および溶液状態について、誘電緩和および粘弾性緩和挙動を詳しく調べ A1 型  
の高分子のノーマルモード緩和が詳しく研究した。また A2 型高分子であるポリカプロラクトンやポリバレロラク  
トンの誘電的挙動と比較した。さらに典型的な A2 型高分子である、ポリペンタデカラクトン (PPDL) の誘電緩和を測  
定し、メチレン基の数と双極子能率の大きさの関係を検討した。

このような A1 型の高分子の誘電緩和についての詳しい研究は今まで報告されておらず、博士 (理学) の学位論文  
として十分価値あるものと認める。