



Title	Microscopically-Viewed Mechanical Deformation Behavior of Poly (Diethyl Z, Z-Muconate) Giant Single Crystal
Author(s)	中本, 晋輔
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44051
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、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

氏 名	なか もと しん すけ
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 17560 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	Microscopically-Viewed Mechanical Deformation Behavior of Poly (Diethyl Z,Z-Muconate) Giant Single Crystal (ポリムコン酸ジエチル巨大単結晶の微視的力学変形挙動)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 則末 尚志
	(副査) 教 授 足立桂一郎 教 授 宮田 幹二

論 文 内 容 の 要 旨

diethyl Z,Z-muconate (EMU) は γ 線などの照射により固相重合し、単結晶状態を保ったまま polyEMU へ変化する。このようにして得られた polyEMU の巨大単結晶は、通常測定が困難な高分子結晶領域の力学物性を解明する上で有用である。

polyEMU 巨大単結晶の分子鎖軸方向の応力・歪曲線を測定した。微小変形領域では単結晶はフックの法則に従っており、傾きよりヤング率は 47.1 GPa と評価された。また単結晶に張力を加えながら赤外及びラマン測定を行った。この結果、骨格振動に関するバンドが低波数側にシフトするのに対し、側鎖の振動に関するバンドは変化しないか、高波数にシフトすることが分かった。これは外力によって骨格が選択的に変形していることを表している。この変化を定量的に解析するため、準調和近似を用いた基準振動計算を行った。各内部座標のポテンシャルを評価したところ、最も変化の大きい C=C 伸縮振動に高い非調和性が認められた。格子力学を用いて計算した polyEMU の力学変形機構と歪みエネルギー分布は、骨格が外力によって変形するという赤外・ラマン測定の結果と良く一致した。またヤング率の計算値は 61 GPa で、実測値と比較的近い値となった。

また polyEMU を溶融急冷後、熱延伸すると部分結晶性試料も得られる。高分子試料内の応力分布と高次構造との関わりは高分子固体における重要な課題であるが、poly (EMU) の単結晶および一軸配向した部分結晶性試料を用いることにより、この問題に取り組むことが可能となる。ヤング率、張力下のラマンスペクトルおよび結晶弾性率を測定し、応力分布の問題についても検討した。

部分結晶性試料のヤング率を応力歪曲線より評価した。分子鎖軸方向のヤング率は熱処理した延伸倍率 9 倍の試料で 2.6 GPa、6.5 倍の試料では 1.6 GPa と単結晶に比べ一桁小さくなつた。張力下でのラマンスペクトルの変化を比較したところ、1 GPaあたりの振動数シフト量は試料によって異なり、ヤング率の小さい試料ほど値は大きくなつた。また結晶弾性率ではヤング率の低いものほど低くなる傾向が見られた。応力が試料内に均一に分布していれば結晶弾性率やラマンのシフト量は試料によらず一定となる筈であり、これらの挙動は試料内の応力不均一分布を示唆している。

単結晶の実測値を用い、部分結晶性試料のヤング率とシフトファクターを再現する応力分布模型を検討した。この

結果 series-parallel モデルが最小の構成で力学物性をよく再現することができた。polyEMU 部分結晶性試料の結晶/非晶分布は全体的に parallel 成分が少なく series 的である。結晶化度が高くなると series 部分のみが増加し、parallel 部分の幅に変化はほとんど見られなかった。しかしながらこの応力の parallel 部分への集中がシフトファクターや結晶弾性率の試料依存性に深く関係しており、力学物性に大きな影響を及ぼしていることが分かった。

論文審査の結果の要旨

結晶と非晶が複雑に入り組んだ部分結晶性高分子の構造と力学的性質との関わり解明においては、(1)極限状態である結晶（および非晶）領域について構造と力学的性質を知るとともに、(2)試料における応力分布を明らかにすることが必要である。部分結晶性試料を対象に(1)(2)の問題を解決する試みは数多くなされてきたが、極限力学物性を知るために応力分布の情報が必要であり、逆に応力分布を評価するためには極限物性が必要になる、というジレンマに陥らざるを得なかった。この場合、応力分布が均一な高分子単結晶が入手でき、かつ、種々の加工法によってこの単結晶を部分結晶性試料に誘導可能であれば上記の(1)(2)の問題は同時に解決できるはずである。すなわち、高分子巨大単結晶について極限力学物性を評価し、それに基づいて、数多くの部分結晶性試料について求めた力学物性が矛盾なく説明できるように応力分布を決定していく。中本晋輔君は、数多くの高分子の中でもポリムコン酸ジエチルだけが巨大単結晶と部分結晶性試料の両方を与え得る高分子物質であることに気づき、張力下の X 線回折やラマン測定を通じて(1)(2)の問題解決に成功した。高分子固体の研究分野では長年にわたって極限力学物性の評価と応力分布との問題が研究者を悩ませてきたが、中本君の研究は、この難題を解明する手立てを世界で初めて編み出したものであり、この分野の発展に極めて重要な貢献をし得た。従って博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認められる。