

Title	Study on Crystal Structure and Phase Transition of Vinylidene Fluoride Oligomers
Author(s)	塙坂, 真
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44087
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	はね ぎか まこと 堯 坂 真
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 7 5 5 6 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	Study on Crystal Structure and Phase Transition of Vinylidene Fluoride Oligomers) (フッ化ビニリデンオリゴマーの結晶構造と相転移の構造化学的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 則末 尚志 (副査) 教 授 佐藤 尚弘 助教授 金子 文俊

論 文 内 容 の 要 旨

ポリフッ化ビニリデン (poly (vinylidene fluoride) : $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$: PVDF) は多様な結晶構造をとり、それらの結晶間で複雑な相転移挙動を見せる。また、I 型が強誘電性をもつことでも注目されており、物性の点からも重要である。我々の研究室では、この PVDF の構造と相転移について調べてきた。一般に、高分子化合物は多分散である。このことから通常、低分子化合物のような、大きいサイズで完全性が高い単結晶を得ることが難しい。従って、高分子化合物の X 線回折像や振動スペクトルはブロードであり、構造を知る上で低分子化合物のように正確な構造を知ることが難しい。それらの構造を明らかにするには分子量が均一な試料が必要である。それらの問題に対する一つの有効な方法として、PVDF のモデル化合物としてフッ化ビニリデン (VDF) オリゴマーを導入し、その構造と相転移挙動について調べた。

VDF オリゴマーの分離には超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) を用いた。しかし、SFC に通常用いられる検出器は可視紫外検出器や水素炎イオン化検出器などである。前者は可視紫外線領域に吸収を持たない直鎖アルカンなどを検出できない。かつ後者の場合、検出によって試料が破壊されることから分取には適さない。検出器として赤外検出器を導入することによりこの SFC/FTIR システムで直鎖アルカンの分離を行い、その評価を行った。

次に、VDF オリゴマー分散試料 (ダイキン工業㈱) を SFC により分子量の均一な成分に分別した。その中から重合度 6・8 の成分についてエタノール溶液から単結晶が得られた。その X 線構造解析を行った結果、重合度 6・8 の単結晶から単結晶構造が得られた。分子構造は TGTG コンフォーメーションをとり、かつそのパッキングも PVDF の II 型とほぼ同様であることが明らかになった。

また、分別によって得られた一連の VDF オリゴマー (II 型) の振動スペクトルには、プログレッションバンドと縦波音響振動モード (LAM) が観測された。これらのバンドは、まず、プログレッションバンドを用いて計算で得られた PVDF II 型の分散曲線を精練した。さらに、LAM と分散曲線の音響分枝から分子鎖軸方向の弾性率の評価を行った。

さらに、これらの分子鎖長の異なる VDF オリゴマーは、結晶化条件により、PVDF と同様な I 型、II 型、III 型構造をとる。これら結晶変態および相転移挙動について、振動分光、熱分析、X 線回折の手法を用いて調べた。熔融状

態から冷却結晶化するとⅢ型に結晶化する。また、KBr ディスク内ではⅠ型へと結晶化する。これらⅢ型（Ⅰ型）は昇温するとⅡ型へと転移する。また、この過程を詳細に見てみるとⅢ型（Ⅰ型）→融解→Ⅱ型→融解の順に変化しているように見えた。これらの昇温過程における VDF オリゴマー相転移挙動と PVDF のそれとの比較検討を行った。

論文審査の結果の要旨

合成高分子の構造、結晶相転移、物理的性質などを定量的かつ精度高く解明することは、構造と物性との関わり解明および優れた新規高分子材料の開発上極めて重要である。しかし高分子特有の分子量分布や構造欠陥がこの問題の解決を妨げてきた。優れた一つの手法として低分子オリゴマーをモデル化合物として利用し、そのデータを高分子に還元することが考えられるが、合成したオリゴマーも分子量分布を有するため、これまでのところ極めて限られた種類のオリゴマーについて研究報告がなされたにすぎない。本研究はポリ（フッ化ビニリデン）（PVDF）のオリゴマーに着目した。PVDF は合成高分子の中でも唯一強誘電性を示すものとして注目を集めているが、非常に多彩な結晶多形現象を示し、結晶変態間の相転移も極めて複雑であるため現在も数々の難題を抱えている。埴坂 真君は、そのオリゴマーを超臨界流体クロマトグラフィーによって一定分子量の各純粋成分に分離、単結晶を作製し、X線構造解析に初めて成功した。また赤外・ラマンスペクトルを実験理論の両面から詳細に解析し、信頼性の高いポテンシャル関数の導出および力学物性の評価をすることができた。さらには一連のオリゴマーについて結晶相転移挙動を系統的に調べ、転移を支配する重要因子の抽出に成功した。以上のように埴坂君の研究は、PVDF 研究の上で極めて重要な数多くの基礎的情報をオリゴマーから引き出し得たものであり、この研究分野の展開に大きな影響を与えた。従って博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。