

Title	Structural Study on the Brill Transition of Nylon and its Model Compounds
Author(s)	吉岡, 弥生
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45143
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	吉 岡 弥 生
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 18095 号
学位授与年月日	平成 15 年 9 月 30 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	Structural Study on the Brill Transition of Nylon and its Model Compounds (ナイロンおよびそのモデル化合物のブリル転移に関する構造化学的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 則末 尚志 (副査) 教授 足立桂一郎 助教授 四方 俊幸

論 文 内 容 の 要 旨

ナイロンは極めて広い分野で利用されている重要な汎用性高分子材料の一つである。1920年代に発明されて以来、膨大な数の研究が蓄積されてきたが、極限状態とも言うべき結晶領域の構造、物性およびそれらに及ぼす温度効果などについては意外なほどに不明な点が多い。中でも、ナイロンを室温から加熱していったときに高温で観測される結晶相転移現象（ブリル転移）は、力学物性の著しい変化と密接な関わりをもっているが、転移における構造変化に関してはほとんど解明されていない。その第一原因は、ナイロンの結晶領域のサイズが小さく、かつ乱れが多いことにあり、従って、結晶領域からの X 線回折や振動スペクトルが非常にブロードで明瞭な解析を困難にさせている。その解決方法の一つとして、本研究では、ナイロンの本質を失うことなく、かつ相転移挙動の明瞭な低分子モデル化合物を利用することにした。低分子モデル化合物を用いたナイロンの結晶相転移に関する研究は世界的に眺めても僅か数例しかなく、しかもほとんどその詳細は解明されていない。

本研究では、一連のモデル化合物を新たに合成し、それらについて熱解析および X 線回折と赤外ラマンスペクトルの温度変化測定を極めて精密に行ない、ブリル転移の詳細を明らかにした。本研究で最も重要な成果は、ナイロンおよびモデル化合物の与える極めて複雑な赤外およびラマンスペクトルの定量的な解析に成功した点にあり、これによって高温における分子鎖の形態変化、分子鎖間水素結合の変化の様子などを非常に詳しく探ることができるようになった。そしてブリル転移における構造変化の本質を、具体的な描像として与えることができた。すなわち、(1) 平面ジグザグ型分子鎖が分子間水素結合で強くつながれた構造が、ブリル転移温度域においては、分子鎖のねじれ運動によって大きく乱れた構造に変化する、しかし分子鎖間の水素結合は依然として保持されている、(2) この構造変化は低分子モデル化合物においても非常に広い温度範囲にわたって連続的に生じており、高次の相転移現象と見なし得る、などが初めて判明した。本研究の成果は工業界からも大きく注目されており、高温におけるナイロン試料の力学的性質の改善のための重要な基礎情報を与え得たものとして評価されている。

論文審査の結果の要旨

ナイロンは 1920 年代に夢の繊維として発明されて以来、今日に至るまで、極めて広い分野で利用されている重要な高分子材料である。膨大な数の研究が蓄積されてきたにもかかわらず、極限状態とも言うべき結晶領域の構造、物性およびそれらに及ぼす温度効果などについては依然として不明なままである。特に、高温で発現する結晶相転移現象（ブリル転移）は力学物性の著しい変化と密接な関わりを示すが、転移における構造変化に関してはほとんど解明されていない。その第一原因はナイロンの結晶領域が与える X 線回折や振動スペクトルが非常にブロードで明瞭な解析を困難にさせている点にある。一つの解決方法は、ナイロンの本質を失うことなく、かつ相転移挙動の明瞭な低分子モデル化合物を利用することである。吉岡君は、一連のモデル化合物を新しく合成し、それらについて熱解析および X 線回折と赤外ラマンスペクトルの温度変化測定を極めて精密に行ない、構造相転移の詳細を明らかにした。中でも赤外ラマンバンドの定量解析によって分子鎖コンフォーメーション変化がはじめて具体的に明らかになった点は特筆すべきである。そして、これらの情報をナイロンそのもののデータ解析に適用し、これまで不明であったブリル転移における構造変化の本質を詳細かつ定量的に解明することに成功した。この研究はナイロン工業界にも大きなインパクトを与えており、高温における力学物性低下の問題に重要な基礎情報を与え得たものとして注目されている。以上の如く、吉岡君の研究は、この分野の発展に極めて重要な貢献をし、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。