

氏名	西尾嘉之 にし お よし ゆき
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第753号
学位授与の日付	昭和57年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	MOLECULAR ORIENTATION AND RELAXATION PHENOMENA IN POLYMER SOLIDS STUDIED BY ANALYSIS OF FLUORESCENCE POLARIZATION (蛍光の偏光特性解析による高分子固体の分子配向および 配向緩和現象に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 西島安則 教授 河合弘廸 教授 小野木重治

論文内容の要旨

本論文は、高分子固体中に分散した蛍光性分子から発する蛍光の偏光特性解析によって、分子配向挙動および配向緩和現象を研究した結果をまとめたもので、8章より成り、全体を序論および2編にまとめている。

第1章は序論で、蛍光の偏光特性解析によって分子配向挙動や配向緩和機構を研究する方法の特徴を述べ、この方法を高分子固体の構造と物性の研究に適用する場合の意義と解決すべき諸課題を考察して、本研究の目的とその位置づけを明らかにしている。

第1編では、光学的に異方性を示す媒体中に分散配向している蛍光性分子から発する蛍光について、観測される偏光成分強度の角度分布を一般的に理論解析し、これを高分子固体における分子配向挙動の研究に応用した成果をまとめており、第2章、第3章および第4章より成っている。

第2章では、この蛍光法による分子配向分布の定量的評価の基礎となる蛍光偏光特性の理論解析について述べている。蛍光性分子の励起と発光における光物理学的異方性ならびに媒体の光学的異方性の効果を考慮して、蛍光の偏光特性を分子配向分布と定量的に関係づける一般的理論式を導出している。

第3章では、一軸ならびに二軸延伸した高分子フィルムについて、前章で導かれた理論式の適用性について実験的に検証し、分子配向分布の定量的評価について満足すべき結果を得ている。

第4章では、自由幅一軸、固定幅一軸、逐次二軸および同時二軸の4種類の延伸変形機構における高分子フィルム非晶領域での分子配向挙動をこの蛍光法によって詳細に検討した結果について述べている。変形過程における三次元的な分子配向分布の変化を蛍光の偏光特性解析から得られる5種類の配向分布のモーメントによって定量的に評価することに成功している。

第2編では、蛍光の偏光特性解析による分子配向分布の評価方法を、さらに、分子の回転運動を伴う配

向系にも適用できるよう理論解析をより一般的に拡張し、これをガラス転移温度より高い温度領域での高分子フィルムの分子配向と配向緩和の研究に適用した結果をまとめており、第5章、第6章、第7章および第8章より成っている。

第5章では、蛍光性分子がその励起寿命中に回転運動することによる部分的な蛍光の偏光解消効果を加えた蛍光偏光成分強度のより一般的な理論式を導出し、蛍光の偏光特性解析によって、分子配向分布のみでなく、配向系での分子運動についても定量的に評価し得る理論的な基礎を確立している。

第6章では、前章で導いた理論に基づいて、高分子フィルムでの分子配向分布と配向状態における分子運動との両者を同時に測定するための装置を考案し、設計・製作している。

第7章では、ポリ塩化ビニルのフィルムを用いて、延伸過程、温度変化過程での分子配向分布と配向下での分子運動を蛍光の偏光特性より評価し、分子配向挙動と配向緩和現象を詳細に検討した結果を述べている。同時に測定された応力の変化過程との比較から、非可逆的配向緩和と可逆的配向緩和の両機構の存在することを指摘し、かつ、配向下での分子運動の異方性の評価にも成功している。

第8章では、架橋天然ゴムのフィルムについて、前章と同様に、分子配向、分子運動および張力の変化を同時測定評価して、物性の発現とその緩和機構についての分子論的考察を行っている。

付録として、本論文で導出した理論式の数学的な補足説明を加えている。

最後に本研究によって得られた主な成果を要約して論文の総括としている。

論文審査の結果の要旨

高分子固体の構造と物性の研究における基本的な課題の一つは、その非晶領域における分子配向挙動と配向緩和現象を正確に測定解析して、固体構造と物性発現の機構を明らかにすることである。

非晶領域での分子配向状態の研究には、光学的あるいは光物理学的な種々の方法が用いられるが、その中で、蛍光の偏光特性を解析して分子配向分布の状態を評価する蛍光法は、原理的に、配向分布の高次のモーメントも得られることから、分子配向状態についてのより詳細な情報を与え得る研究方法として注目されてきた。しかしながら、この蛍光法を適用して分子配向分布を定量的に評価するためには、一般に、プローブとしての蛍光性分子の光物理学的異方性、ならびに、その分散している媒体の光学的異方性が蛍光の偏光成分強度の角度分布に及ぼす効果を正確に解析する必要があり、このためこれまで分子配向測定への蛍光法の適用範囲には限界があった。

本論文は、これらの光物理学的ならびに光学的な効果をすべて加えた蛍光偏光成分強度の角度分布の一般的な理論式を導出し、蛍光法による分子配向分布の定量的解析の方法の基礎を固めると共に、さらに、配向状態での分子運動と配向緩和を解析する途を拓いたものであり、得られた主な成果は次のようである。

1. 系から発する蛍光の偏光成分強度の角度分布について、

a) 蛍光性分子の配向分布、 b) 蛍光性分子の励起と発光における光物理学的異方性、 c) 分散媒体の光学的異方性、 さらに、 d) 蛍光性分子の励起寿命中の回転運動、 のすべての効果を加えた一般的な理論式を導出し、蛍光法による分子配向および配向緩和現象の測定解析の基礎を確立した。

2. この理論に基づいて、新たに、分子配向分布ならびに配向状態での分子運動とその異方性を研究す

るための測定解析系を設計製作して、蛍光法による分子配向ならびに配向緩和現象の定量的測定解析をより一般的な研究方法として発展させた。

3. 典型的な数種の高分子固体について、それらの非晶領域における分子配向挙動の研究に、この蛍光法を適用して、高分子固体の変形過程における分子配向と構造転換，ならびに、配向状態での分子運動と配向緩和の機構について新しい知見を得た。

以上要するに、この論文は蛍光偏光特性解析によって分子配向および配向緩和現象を研究する蛍光法の一般的基礎理論を確立し、その新しい方法による測定解析系を完成して、これを高分子固体の非晶領域における分子配向と配向緩和現象の研究に応用し、高分子固体の構造と物性の新しい研究方法を開発すると共に多くの新知見を加えたものである。本論文の成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。