

【 47 】

氏名	矢野紳一 やのしんいち
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第177号
学位授与の日付	昭和45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	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Dielectric Relaxation and Molecular Motion of Poly (vinylidene Fluoride) (ポリフッ化ビニリデンの誘電緩和と分子運動)
論文調査委員	(主査) 教授 小泉直一 教授 水渡英二 教授 浅井健次郎

論文内容の要旨

高分子の誘電特性は、分子鎖の構造および運動ときわめて密接に関連している。申請者は一連のフッ素系高分子について誘電緩和の研究を行ない、分子鎖の極性および運動が誘電特性に及ぼす影響を論じている。

主論文で研究されたポリフッ化ビニリデン (PVDF) の分子鎖は $-\text{CF}_2$ および $-\text{CH}_2-$ が交互に結合した線形鎖状高分子である。CF 基および CH 基の結合電気モーメントに大きな相違があるため、分子鎖の構造ならびに運動によって誘電分極は大きく変化するものと期待され、誘電的研究の対象として興味ある高分子である。PVDF は比較的結晶化度が高く、 α 型らせん構造と β 型平面ジグザグ構造の二種類の結晶形態が存在し、機械的、化学的また熱的处理によって変化することが知られている。

申請者は多種類の PVDF 試料を準備し、熱処理、一軸延伸等によって結晶化度、配向度、結晶型等を変化させたものについて温度 $-195^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 周波数 $10\text{Hz} \sim 100\text{kHz}$ の範囲にわたって詳細な複素誘電率の測定を行なった。試料の結晶型は X 線回折、結晶域のラメラの厚みは X 線小角散乱、融点は示差熱量計、線膨張は石英示差膨張計、分子鎖配向度は赤外二色比法、分子鎖中の繰返し単位 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ の頭尾結合割合は NMR より求めた。大部分の試料は α 型であったが、一軸延伸によって β 型結晶のものも得られた。線膨張の測定から得られたガラス転移点はいずれも約 -40°C であった。PVDF の室温の誘電率は約 10 で高分子としてはかなり大きい値を示すが、 -195°C では分子鎖の運動はほとんど凍結され、2.7 程度に低下した。誘電損失は 1kHz で 90°C 付近に約 1.3、 -20°C 付近に 0.6 程度および -100°C 付近に 0.05 程度の極大を見出した。これらの緩和を高温側よりそれぞれ α 、 β 、および γ 緩和とした。

α および β 緩和はガラス転移点より高温側にあるから、いずれかが分子鎖のマイクロブラウン運動に関連していると推察される。申請者は以下に述べるような事実から α 緩和は結晶域の分子運動に関連した緩和であると考えた。まず結晶化度の増加とともに緩和強度が増大した。また緩和強度および緩和時間はラメラの厚みとともに増した。頭尾結合割合の異なる場合は頭尾結合割合の大きい程緩和強度および緩和

時間が増大する結果を得た。すなわち頭尾結合あるいは尾尾結合は結晶内の欠陥となると考えられ、この緩和が結晶欠陥にも影響されることを示している。このような事実から α 緩和はラメラの厚みおよび結晶欠陥のいずれにも関連し、結晶域の分子運動を反映した緩和であると考えている。また α 緩和は一軸延伸によって著しく強度が減少した。この効果は延伸による結晶域の分子鎖の配向によって誘電分極の異方性が生じたものと推測している。

β 緩和はラメラの厚み、また頭尾結合割合などに影響されず強度は結晶化度の減少とともに増加した。緩和時間の温度依存性はWLF型を示し、 -80°C 付近に分子鎖の運動の凍結温度があることを示している。このような挙動から β 緩和は無定形域の高分子主鎖のマイクロブラウン運動によると解釈した。

また γ 緩和はガラス転移温度より低温度に β 緩和と重なって観測され、強度の小さい緩和であって分子鎖の局所緩和に帰属させている。

参考論文その1、その2、その3ではテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の微小な緩電誘和を精密に測定し、三種類の緩和域のあること、およびその機構を明らかにし、また γ 線照射がこの共重合体に及ぼす効果を論じている。その4は主論文の先駆をなす予備的研究である。その5は誘電特性の精密測定のために設計した三端子電極に関する報告である。その6はフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の誘電緩和に関する最初の研究であって、共重合割合による分子運動の変化と誘電緩和の関係を考察したものである。

論文審査の結果の要旨

高分子の誘電緩和は低分子の場合と異なり、分子鎖の運動単位の大きさにより、また分子鎖が無定形域あるいは結晶域に存在するかによって固体状態においてもいくつかの緩和現象が観測される。したがって誘電緩和の研究は高分子の極性基や分子鎖の運動および構造を知るうえに極めて有意義である。申請者は現在まで研究例の少ない一連のフッ素系高分子について誘電的挙動を詳細に研究し、誘電緩和と分子鎖の極性および分子運動との関係を論じている。

主論文で研究されたポリフッ化ビニリデン (PVDF) の分子鎖は $-\text{[CH}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-$ の構造をもち、CF基およびCH基の結合電気モーメントに大きな差があるため、分子鎖の構造ならびに運動によって誘電分極は大きく変化するものと期待され、誘電的研究の対象として興味ある高分子である。

申請者は多種類のPVDF試料を準備し、熱処理および一軸延伸によって結晶化度、配向度、結晶型等を変化させた試料について広い温度および周波数範囲にわたり詳細な複素誘電率の測定を行なった。またX線回折、示差熱量計、示差膨張計、偏光赤外線吸収、およびNMRなどの方法を用い、これらの試料に関する結晶型、ラメラの厚み、融点、ガラス転移点、分子鎖中の繰返し単位 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ の頭尾結合割合などを調べた。大部分の試料は α 型らせん構造であるが、一軸延伸によって β 型平面ジグザグ構造に変態させたものも検討している。PVDFの室温の誘電率は約10で高分子としてはかなり大きい値を示すが、 -195°C では分子鎖の運動はほとんど凍結され、2.7程度に低下した。誘電損失は1kHzで 90°C 、 -20°C 、および -100°C 付近にそれぞれ約1.3、0.6および0.05程度の極大が観測され、これらの緩和を高温側より α 、 β および γ 緩和とした。

α および β 緩和はガラス転移点 (-40°C) より高温度側にあらわれることから、いずれが分子主鎖のミクロブラウン運動に対応するかを考察した。 α 緩和は試料の結晶化度の増加とともに緩和強度が増大した。さらに緩和強度および緩和時間は結晶域のラメラの厚みおよび主軸の頭尾結合割合の増加とともに大きくなった。また頭頭結合あるいは尾尾結合割合の大きい試料は α 緩和の強度および緩和時間がともに小さくなった。これについてはこのような結合は結晶域の一種の欠陥となるためと考えている。したがって α 緩和はラメラの厚みおよび結晶欠陥のいずれにも関連し、結晶域の分子運動を反映した緩和であるとしている。また一軸延伸した β 型結晶の試料では α 緩和の強度は著しく減少した。この効果は延伸配向による結晶域の分子鎖の異方性配向によって誘電分極が減少したものと推測している。

一方 β 緩和は結晶型、ラメラの厚み、頭尾結合割合などには影響されず、強度は結晶化度の減少とともに増加した。緩和時間の温度依存性は -80°C 付近に分子鎖の凍結温度があることを示す WLF 型であった。このような挙動から β 緩和は無定形域の分子鎖のミクロブラウン運動によると解釈した。これらの α および β 緩和の機構に関する解釈は Peterlin ら (1967年) の考察と相反するが、申請者の行なった広汎な実験結果による考察の方がより妥当であると判断できる。

参考論文その 1, その 2, その 3 はテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の誘電緩和機構および γ 線照射がこの共重合体に及ぼす効果を論じた興味ある研究である。またその 6 はフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の誘電緩和に関する最初の研究であって共重合割合の相異による分子運動の変化と誘電緩和との関係を論じたすぐれた研究である。

このように申請者は主論文においてポリフッ化ビニリデンの誘電緩和と分子鎖の極性および分子運動との関連を詳細に検討し、明確な解釈を与えている。また参考論文はいずれもフッ素系高分子の誘電特性に関するいくつかの新しい知見を与えており、高分子の緩和現象に関する価値ある研究成果であって、この分野に寄与するところが少なくない。

以上主論文、参考論文を通じて豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。