

氏名	宮本嘉久 みやもとよしひさ
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 819 号
学位授与の日付	昭和 58 年 7 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	理学研究科物理学第一専攻
学位論文題目	Dielectric Relaxation and the Molecular Motion of Poly(vinylidene fluoride) Crystal Form II under High Pressure (ポリフッ化ビニリデン II 型結晶の高圧力下における誘電緩和と分子運動)
論文調査委員	(主査) 教授 浅井健次郎 教授 端 恒夫 教授 中井祥夫

論 文 内 容 の 要 旨

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) は試料処理条件に応じ、種々の多形を示し、特に平面ジグザグに近い分子形態 (conformation) をとる I 型は、高分子で初めての強誘電体として注目されている。この物質の最も安定な結晶型と考えられるものは、TGT \bar{G} の conformation をとる II 型結晶であるが、この場合結晶の繰返し単位の持つ双極子能率は、分子鎖の長軸に平行、及び垂直な二つの成分を持つ。然し固相での誘電分極に寄与するのは、II 型結晶の場合、その平行成分のみであり、従ってこの分極をもたらす分子運動は、これまで通常考えられていた分子鎖まわりの回転、或は振動のモードではなく、分子鎖に沿っての conformation の変化 (TGT \bar{G} → \bar{G} TGT) の移動という、全く新しいモデルによって説明可能であることが、申請者等の論文において提唱されていた。然しその詳細については未だ結論を出すに至っていなかった。

本論文はこの経過をうけて、高圧下での II 型結晶の誘電分散を測定し、その分散機構を明らかにしたものである。この場合試料に高圧を加えることにより、結晶の融点が増加するため、広い温度範囲に亘って、分散強度 (分極の大きさに対応するもの) の温度・圧力効果を調べることができた。この結果明らかになった事実としては、通常の一様な変化とは異なり、分散強度、つまり誘電分極の大きさが、圧力及び温度変化に対し、いずれもある値で極大を与えること、しかもこの時の圧力値 $P_{\max}(T)$ 及び温度値 $T_{\max}(P)$ が、それぞれ温度或は圧力の増加と共に高圧、高温測へ直線的にシフトしてゆくことである。これは圧力範囲としては 0~7 Kbar、温度としては室温から 200 °C までの、高分子としては相当高温までの温度範囲について測定可能となった結果である。

しかしこのように極大を示すカーブの解析は、既存の配向分極の理論で非常に困難であるが、申請者が既に提出したモデルに基づき、分子鎖中の conformation の乱れは温度上昇と共に増加するが、圧力を加えることによって減少するであろうという、妥当な前提に立って分子鎖の有効双極子能率の温度及び圧力による変化を検討した。この場合分極に寄与する双極子の数を N 、その有効モーメントの大きさを μ としたとき、分散強度 $\Delta\epsilon$ は $N\mu^2$ に比例するが、申請者はこれらの物理量の圧力、温度依存性を考えるに当り

二つのモデルについて検討した。

一つは分子鎖に沿っての分極反転が、分子鎖内のある限られた範囲での欠陥の移動によって起るとした場合で、この場合 μ は略々一定であるに対し、 N が圧力増加に対して減り、温度上昇で増すことになる。今一つは、分極反転は結晶中の分子鎖全長に亘って起り、従って N は一定であるが、欠陥部を境としてセグメントのモーメントが、上向きから下向き、或はその逆になっているため分子鎖全体の有効モーメントは、それらのベクトル和であらわされる結果、分子鎖中の欠陥の数が多くなる程、上向きと下向きの合計の差、つまり有効モーメント μ は平均的に小さくなる。即ち μ は温度上昇と共に減り、圧力をかけると増えるという、前と逆の傾向を示す。この結果 $N\mu^2$ の変化に他の温度因子の効果を併せ考えると、第2のモデルが $\Delta\epsilon$ の温度・圧力依存性をよく説明するという結果が示された。

申請者は以上の結論に基づいて、更にセグメントのモーメントが上向きをとるときと下向きをとるとき自由エネルギーの差 Δg と、欠陥を作るときのエネルギー W という二つの物理量を導入し、確率論を用いて分子鎖の有効モーメント、更に $\Delta\epsilon$ を表わす式を導いた。この過程で実験結果と一致するように定めた熱力学的パラメーターも、他の実験から評価された諸量とよい一致を示し、モデルの妥当性を立証している。

論文審査の結果の要旨

申請者は、既に本論文の先駆となる論文において、PVDF II型の誘電分散について注目すべき実験を行い、その機構について極めて unique なモデルを示唆したのであるが、本論文はその結果をうけて、PVDF の分子鎖内の分子運動の様式について一つの具体的な描像を提示し、実験結果によって立証した所にその特色がある。

従来、高分子の誘電分散の機構については、古く Debye の配向分極の理論に基礎を置く Rigid Rotor モデル、即ち分子鎖セグメントがその長軸のまわりに回転、若しくは振動することによって起るとする考え方が支配的で、逆にこの事から誘電測定が高分子鎖の運動を評価する一方法として確立してきた。

一方、高分子鎖の誘電分極では、このように配向分極、即ち分子鎖の運動による寄与が重視されてきたことから、試料に対する圧力効果は、その分子間相互作用に及ぼす影響という点において、重要な情報を提供する事が期待されるのであるが、これまで高圧下の誘電測定はそれ程多くはなく、更に温度を変えての測定はより少なかった。

前記内容要旨に説明した通り、申請者は本論文において、広い圧力・温度範囲にわたって PVDF II型結晶の α 分散の測定を行い、極めて興味ある実験結果を得た上で、この解析を行うことによって、誘電分散の機構に関し彼が考えていた二つの可能性のうち、その一つが適当であることを結論した。この結果、これまで出されていたモデルとは全く異なった誘電分極の機構が、確かな実験事実を基礎として、分子論的立場で具体的に表現し得たことに本論文の価値がある。

参考論文第1及び第2は、本論文の先駆となる研究で、特に後者において、定性的にはあるが分子鎖の conformation の変化 ($TGT\bar{G} \rightarrow \bar{G}TGT$) を通して、分子鎖軸に平行成分の分極反転の起る可能性を、実験結果によって示しており、国の内外で高く評価され、この方面の研究に少なからぬ影響を与えたもの

である。

これらの論文を通して申請者のこの方面における高い研究能力と学識を評価することができる。よって本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと判断する。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。