

学 位 論 文 題 名

MOLECULAR MOTIONS
IN NETWORK POLYMERS

(架橋体高分子の分子運動)

学位論文内容の要旨

本学位論文は、いくつかの架橋体高分子の構造と物性を誘電分散測定や動的粘弾性測定などにより分子運動の観点から研究した結果について記述したものであり、全6章からなる。第1章及び第2章では、ポリエーテルをベースとしたポリウレタン系架橋体の分子鎖の運動性を誘電分散や固体高分解能NMRなどの測定結果にもとづいて議論する。第3章と4章では、上記架橋体のLi塩混合体のイオン伝導機構を、複素インピーダンス測定、固体高分解能NMR測定、動的粘弾性測定、FT-RAMAN測定の結果にもとづき、高分子/Li間相互作用の観点から調べた結果について述べる。第5章では、ポリウレタンを主たる構造とするマイクロカプセルの動的粘弾性測定結果について述べ、第6章では本論文の結論を示す。

1. 三次元架橋体の誘電分散による研究(第1章)

ポリプロピレンオキサイド(以下PPOと略す)を三官能のフェニルイソシアナートで架橋した膜について誘電測定を行なった。その周波数分散には二つの緩和ピークが見られた。このスペクトルをHavriliak-Negamiの式を用いて解析して、2つの緩和に分離し、誘電パラメータを求めた。その結果、高周波数側の緩和強度は膜中のエーテル酸素の濃度に、低周波数側の緩和強度はウレタン基濃度に、それぞれ比例することがわかった。高周波数側の緩和はPPO分子鎖のエーテル酸素の電気双極子による緩和であり、低周波数側の緩和はウレタン基の電気双極子による緩和であることが結論された。以上の結果から、本架橋体高分子は、架橋点近傍と架橋点間の分子鎖とで異なる緩和時間を有することが明らかとなった。

2. 側鎖型ポリエチレンオキサイドからなる架橋体の分子運動に関する研究(第2章)

標題の架橋体についての誘電測定では、主分散の外に高周波数側に小さな分散が見られ、主分散は半値幅が5ケタもあるブロードなものであることがわかった。エチレンオキサイド炭素のNMRの $T_{1\rho}$ の温度依存性を測定した。それは明瞭な極小を示し、これより求められた緩和時間の値は、誘電分散での緩和時間と一致した。また、エチレンオキサイド炭素の磁化の減衰プロファイルは、緩和温度より低温側では2つの緩和時間で表わされ、また高温側では1つの緩和時間で表わされることから、低温側での速い緩和時間の要素はエチレンオキサイドの側鎖によるものと推定され、誘電分散の測定結果とも矛盾しない。誘電分散に見られた高周波数側の小さな緩和は、ポリエチレンオキサイドに見られる γ 分散と推定された。

3. LiClO_4 をドーブした架橋体のイオン伝導についての研究(第3章)

PPOを3官能イソシアナートで架橋した膜に LiClO_4 をドーブした試料は高いイオン伝導度を示し、複素インピーダンススペクトルには二つ以上の緩和が認められた。Coleの式を用いて緩和パラメータを求めた。高周波数側緩和強度は架橋点間の分子量が大きい程大きいことがわかった。更にLi-NMRの測定から得たLiの緩和時間は、高周波数側緩和に対応することが判明した。以上の結果から、本イオン伝導体に認められた二つの

緩和は、低周波数側がウレタン基と相互作用したLi-イオンの運動によるものであり、高周波数側はPOユニットと相互作用したものであると推定された。また、PPO鎖の部分と架橋点近傍は異なる分子運動性を有することが動的粘弾性測定などの結果から推定された。

4. LiClO₄をドーブした架橋体のFT-RAMAN分光による研究(第4章)

本章においては、第3章で用いた試料についてFT-RAMAN測定を行なった結果が述べられている。極めて良好なスペクトルが得られ、以下のことがわかった。

200-300cm⁻¹に見られるD-LAMバンドのイオン添加による高波数側へのシフトは架橋体においても明確に観測され、同バンドの半値幅の変化も認められた。更に360cm⁻¹、500cm⁻¹及び1200cm⁻¹付近と1500cm⁻¹付近の吸収はイオン添加により吸収波数と吸収強度が変化することがわかった。

本論では、架橋体とPPO鎖とのちがいについて、LiClO₄との相互作用の観点から議論した。

5. ポリウレタン-ウレア構造を有するマイクロカプセルの動的粘弾性測定(第5章)

多価イソシアナートと水との重合とにより得られたマイクロカプセル壁はアモルファスな膜である。これらのカプセル分散液を平滑な紙の上に塗布乾燥させたものを試料として動的粘弾性を測定し、カプセル壁のガラス転移を観測した。ガラス転移温度(Tg)の異なる壁形成材料と極性の異なる芯形成材料(オイル)を用いていくつかのマイクロカプセルを調製した。カプセル壁Tgは、壁形成材料と芯オイルの組み合わせによって変化し、オイルによる可塑化効果のちがいを示した。また、ガラス転移領域は、芯オイル量に依存せず一定であり、かつ芯オイルの導入でも変化しなかった。また、WLF式のパラメーターC₁, C₂はともにある一定のオイル量以上で一定の値になることがわかった。更に、走査電顕観察からは、マイクロカプセルはある一定のオイル量以上でcore/shell構造を形成することがわかり、WLFパラメーターC₁, C₂のオイル量依存性は、マイクロカプセルのcore/shell構造の発現により説明することができると考えられる。

6. 結語(第6章)

第1章では、誘電分散の測定により架橋点近傍と架橋点間の分子鎖の運動が異なることを示した。更にアルカリ土類金属塩を含んだ上記架橋体でも、イオンの運動は架橋点近傍と架橋点間の分子鎖の運動に支配されていることを示した(第3章、第4章)。以上の結果は、本研究で扱った比較的架橋密度の高い系では、分子鎖の運動が均一ではないことを明確に示している。第5章では、架橋密度の高い膜構造を有するマイクロカプセル壁の粘弾性特性を測定する方法を考案した。その結果、本測定法によりマイクロカプセルの壁膜物性が得られ、芯オイルによる可塑性やマイクロカプセルのモルフォロジカルな変化を考慮することで説明できることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 引 地 邦 男

副 査 教 授 長 田 義 仁

副 査 助 教 授 佐 々 木 直 樹

学 位 論 文 題 名

MOLECULAR MOTIONS IN NETWORK POLYMERS

(架橋体高分子の分子運動)

本論文は、いくつかの架橋体高分子の構造と物性を誘電分散測定や動的粘弾性測定などにより分子運動の観点から研究した結果について記述したものであり、全6章からなる。

第1章では、ポリプロピレンオキシドを3官能のフェニルイソシアナートで架橋した高分子についての誘電測定による研究をまとめたものである。周波数分散に2つの緩和ピークが見られた。このスペクトルを Havriliak-Negami の式を用いて解析して、緩和パラメータを求めた。その結果、高周波数側の緩和強度はエーテル酸素の濃度に、低周波数側の緩和強度はウレタン基濃度にそれぞれ比例することを見出し、前者はポリプロピレンオキシド分子鎖のエーテル酸素の電気双極子による緩和であり、後者はウレタン基の電気双極子による緩和であると結論した。架橋体高分子の架橋点近傍と架橋点間の分子鎖は異なる運動をすることをはじめて実験的に明らかにした。

第2章では、分岐ポリエチレンオキシドをベースにした架橋体についてのエチレンオキシド炭素の NMR $T_{1\rho}$ の温度依存性を測定した。それは明瞭な極小を示し、求められた緩和時間の値は、誘電分散での緩和時間と一致した。また、エチレンオキシド炭素の磁化の減衰は、低温側で2つの緩和時間で表わされ、また高温側では1つの緩和時間で表わされることから、低温側での速い緩和時間の要素はエチレンオキシドの分岐鎖によるものと推定した。

第3章では、ポリプロピレンオキシドを3官能イソシアナートで架橋した高分子に LiClO_4 をドーピングして、高いイオン伝導性を示す試料を作った。複素インピーダンスには2

つ以上の緩和が認められた。高周波数側の緩和強度は架橋点間の分子量が大きい程大きいことを見出した。更に ^7Li -NMR の測定から得た ^7Li の緩和時間は、高周波数側緩和に対応することを明らかにした。以上の結果から、2つの緩和は、低周波数側がウレタン基と相互作用した Li^+ イオンの運動によるものであり、高周波数側はポリプロピレンオキシド部分と相互作用したものであると推定している。

第4章においては、第3章で用いた試料についてFT-ラマン測定を行なった結果について述べられている。イオン添加によるD-LAM バンドの高波数側へのシフトが架橋体においても明確に観測され、 LiClO_4 との相互作用の観点から議論している。

第5章では、多価イソシアナートと水との重合とにより得られた架橋体のマイクロカプセル壁の動的粘弾性を測定する方法を考案して、マイクロカプセルにおけるコア/シェル構造と物性の関係を研究する手法を確立した。第6章では本論文の結論が述べられている。

本論文は、架橋体高分子の分子運動を種々の方法で詳細に研究して、架橋点近傍と架橋点間の分子鎖の運動が異なることをはじめて実験的に明らかにしたもので、その成果は高く評価される。参考論文はいずれも本論文に関係深いものである。審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を得る十分な資格があると認めた。