| | |
|---|---|
| 氏　名 | BANDA Lameck（バンダ ラメック） |
| 学位(専攻分野) | 博　士　(工　学) |
| 学位記番号 | 博　甲　第　238　号 |
| 学位授与の日付 | 平成13年3月26日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 研究科・専攻 | 工芸科学研究科　機能科学専攻 |
| 学位論文題目 | Static and Dynamic Structure of Segmented Poly (urethaneurea) in Solution and Bulk. |
| 審査委員 | (主査)<br>教授　野村春治<br>教授　髙橋雅興　教授　堤　直人　助教授　櫻井伸一<br>助教授　宮田貴章 |

## 論文内容の要旨

本論文は、比較的小さな分子量のハードセグメントを有するセグメント化ポリウレタンウレア（SPUU）の濃厚溶液ならびに固体状態で形成される凝集構造を蛍光偏光解消法、動的光散乱法ならびに小角X線散乱法により解析し、さらに、固体状態におけるこれらの凝集構造と物性の相関関係をフーリェ変換赤外分光法ならびに粘弾性測定を組み合わせて解析したものである。具体的には、SPUU弾性繊維の溶液紡糸等の成形加工時における凝集構造形成について検討したものであり、緒言ならびに結語を除き、以下のように、5章より成っている。

第1章では、定常光蛍光偏光解消法を用い、SPUUジメチルアセタミド溶液の広い濃度範囲にわたり、溶液に分散されたフルオレセイン蛍光分子の回転拡散を測定し、溶液の局所構造に及ぼすSPUU濃度の効果を解析した。

ハードセグメントとソフトセグメントのセグメント比 (n) が1.8のSPUU資料において、SPUU濃度15％近傍で蛍光分子の回転拡散に顕著な変化が見られ、この濃度近傍でSPUU溶液中に相分離の前駆体としての凝集構造を発見した。

第2章では、ソフトセグメントであるポリテトラメチレングリコールにフルオレセイン蛍光分子をラベルし、これを分子プローブとしてSPUU溶液中に分散させ、蛍光偏光解消のナノ秒時分割測定を行った。

溶液中では、分子プローブは水素結合などでSPUUのソフトセグメントと結合していることが認められ、このプローブ鎖の回転拡散はSPUUソフトセグメントの回転緩和に関係つけられた。また、セグメント比n=1.4～1.8の範囲では、回転緩和に差が認められなかった。

第3章では、溶液中でSPUU濃度の増加に伴う凝集構造形成のダイナミックスを解析すために、動的光散乱法により溶液中のクラスターの協同拡散を測定した。

散乱強度の時間相関関数の解析からSPUUの協同拡散係数とネットワークなどの遅い運動に対応した拡散係数が求められた。また、時間相関関数の非減衰成分の分率はSPUU濃度15％近傍で急激に上昇し、前述の蛍光偏光解消の濃度依存性と一致した。すなわち、高濃度のSPUU溶液で形成される凝集構造が蛍光偏光解消法のみならず、動的光散乱においても確認された。

第4章では、SPUU溶液の小角X線散乱 (SAXS) 測定を行い、散乱強度のKratkyプロットにより構造転移の濃度を解析した。

SAXS測定で得られる構造転移の濃度は蛍光偏光解消法で得られる濃度より少し高く、ナノ秒の動定構

造測定である蛍光偏光解消法が構造変化に敏感であることが示された。

第５章では、固体SPUUの凝集構造と物性との関係をSAXS、FTIRならびに粘弾性測定により検討した。

ハードセグメント間の凝集力は、その鎖長すなわちセグメント比nの増加とともに増大し、ミクロ相分離の進行が認められた。一方、弾性率はハードセグメント間の凝集力とともに増加するが、ガラス移転温度とソフトセグメントの融点は低下することが示された。また、SAXS測定結果を詳細に解析し、相分離したハードセグメントドメインの大きさを決定するとともに、対応する構造モデルを提出している。

## 論文審査の結果の要旨

申請論文は、セグメント化ポリウレタンウレア(SPUU)弾性繊維の溶液紡糸等の成形加工時における系の不均一性の原因である凝集構造生成について総合的に検討したものである。比較的小さな分子量のハードセグメントを有するSPUUを分子設計することにより、この凝集構造形成を除き、成形加工性を向上させることを目的としている。具体的には、SPUUの濃厚溶液ならびに固体状態で形成される凝集構造を蛍光偏光解消法、動的光散乱法ならびに小角X線散乱法 (SAXS) により解析し、さらに、固体状態におけるこれらの凝集構造と物性の相関関係をフーリェ変換赤外分光法ならびに粘弾性測定を組み合わせて解析した。これらの解析内容には学術的にも工学的にも価値ある結果が含まれている。特に、①SPUUの溶液中に相分離の前駆体としての凝集構造を発見　②動的測定である蛍光偏光解消法が静的測定であるSAXS測定より敏感であることを証明　③凝集構造の最終段階である相分離したハードセグメントドメインの大きさを決定したこと　④SPUUの相分離構造モデルの提出等が挙げられ、これらの内容には十分な新規性と独創性が認められる。

本論文の内容は、下記の４編の報文として国際学術雑誌に公表済または公表予定であり、そのうち３編において申請者が筆頭著者である。

(1) "Segregation Processes in Segmented Poly (urethaneurea) Solutions Observed by Fluorescence Depolarization";
Lameck Banda, Q. Tran-Cong-Miyata and S. Nomura, *Polymer J.*, Vol 31, 1211 (1999)

(2) "Structure and Properties of Segmented Poly (urethaneurea) s with Relatively Short Hard-Segment Chains";
S. Sakurai, Y. Okamoto, H. Sakaue, T. Nakamura, Lameck Banda, and S. Nomura, *J. Polym. Sci, Part B, Polym. Phys.*, Vol 38, 1716 (2000)

(3) "Dynamical Structure of Segmented Poly (urethaneurea) Solutions Studied using a Fluorescein-labeled Soft Segment";
Lameck Banda, Q. Tran-Cong-Miyata and S. Nomura, *Submitted to Polymer J.*

(4) "Chain Diffusion of SPUU in N, N-dimethylacetamide";
Lameck Banda, Q. Tran-Cong-Miyata, S.Nomura, T. Norisue Jr. and M.Shibayama, *to be submitted to Polymer J.*