



Title	Configuration-conformation Relationship of Polystyrenes in Various Aggregation States, Including Crystal, Gel and Glass
Author(s)	中沖, 隆彦
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3060135
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	なか おき たか ひこ 中 沖 隆 彦
博士の専攻分野の名称	博士 (理 学)
学位記番号	第 1 0 1 3 6 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科 高分子学専攻
学位論文名	Configuration-conformation Relationship of Polystyrenes in Various Aggregation States, Including Crystal, Gel and Glass (結晶, ゲル, ガラスを含む種々の凝集状態におけるポリスチレンの立体規則性と立体配座)
論文審査委員	(主査) 教授 小林 雅通 (副査) 教授 寺本 明夫 教授 勝部 幸輝

論 文 内 容 の 要 旨

1986年に極めて立体規則性の高いシンジオタクチックポリスチレン (SPS) が合成され、従来からのアイソタクチック (IPS) 及びアタクチックポリスチレン (APS) と併せて立体規則性と構造、物性の関係を明らかにする上で非常に興味深い試料である。本研究においては振動分光, X線, DSCなどの手法を用いて (1) SPSの結晶構造 (2) SPS, APS, IPSのゲル構造 (3) SPS, APS, IPSの非晶構造について検討した。

- (1) SPSの結晶には多形現象がみられる。分子鎖コンフォメーションに関する限り2種類あり、その1つは melt quenchあるいは cast filmを200℃以上で加熱処理した all *trans* (α 型)、もう1つは溶媒から castした *trans-trans-gauche-gauche* (TTGG) 連鎖 (β 型)をとる。さらに TTGG型には溶媒分子を結晶中にとりこんだ complex 結晶 (γ 型)の存在も確かめられた。
- (2) ゲル構造については SPS, APS, IPSで異なった問題を含んでいる。SPSゲルの架橋点構造は TTGG型であり DSC測定による濃度-ゲル化エンタルピー曲線より溶媒との complexつまり結晶 γ 型かそれに近い構造をとる事が示唆された。また溶媒の選択によってはゲル化せず沈殿結晶を与える場合があるが、この場合は結晶格子中に溶媒分子をとり込まない構造をとる。IPSゲルについては1976年 Kellerらは12/1らせんモデルを提出したが、ゲル化過程における赤外スペクトルのゲル特有バンドの挙動及び部分重水素化試料(メチル, メチレン, フェニル基のHをD置換した試料)のバンド変化から架橋点での骨格コンフォメーションは従来からの結晶3/1らせんと同じである事、また $C_{chain}-C_{ring}$ の周りの乱れた構造を含む事がわかった。APSはバルクで非晶性であるためそのゲル構造はほとんどわかっていなかったが赤外スペクトルのゲル化バンドより少なくとも局所的にはコンフォメー

ションの整列が起こりその試料の優先的な立体規則性に依じて TTGG (シンジオタクチック連鎖部分) あるいは TG (アイソタクチック連鎖部分) の整列をする事がわかった。以上よりポリスチレンのゲルは結晶性であろうと非晶性であろうと架橋点ではコンフォメーションの整列が起こっていて、そのゲル化には溶媒分子が重要な役割を果たしていると結論できる。

- (3) SPS, APS, IPS の非晶構造も立体規則性の影響を受ける。ガラス中で SPS は優先的に *trans* 配座をとりやすいが、IPS はかなり *gauche* を含んでいる。このため SPS では分子鎖全体が広がる傾向があり密度を測定すると最も小さい値を与えた。

論文審査の結果の要旨

中沖君は高度シンジオタクチックからアイソタクチックまで立体規則性の異なる種々のポリスチレンを用いて結晶化・ゲル化過程で形成される安定な立体配座の規則連鎖の様式及び鎖長について研究し、立体配置とその規則度及び高分子-溶媒相互作用が秩序構造形成に果たす役割を明らかにした。高分子の秩序化過程に関する基礎的な問題を解明した点で博士(理学)の学位論文として充分価値あるものと認める。