

Title	Microscopically-Viewed Structural Change in Solvent-Induced Crystallization and Phase Transition Phenomena of syndiotactic Polystyrene
Author(s)	吉岡, 亜紀子
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45128">https://hdl.handle.net/11094/45128</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	吉 岡 壘 紀 子
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 18096 号
学位授与年月日	平成 15 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Microscopically-Viewed Structural Change in Solvent-Induced Crystallization and Phase Transition Phenomena of <i>syndiotactic</i> Polystyrene (シンジオタクチックポリスチレンの溶媒誘起結晶化ならびに相転移現象における微視的構造変化)
論文審査委員	(主査) 教授 則末 尚志  (副査) 教授 佐藤 尚弘 助教授 金子 文俊

#### 論 文 内 容 の 要 旨

完全に立体規則的なシンジオタクチックポリスチレンの出現はおよそ 20 年ほど前であり、このポリマーについての研究の本格的開始は比較的遅い。しかし、このポリマーは最近極めて注目されている。その理由の一つは、たとえ固体状態であっても、このポリマーが溶媒分子との間に極めて強い相互作用を有している点にある。すなわち、このポリマーの完全非晶試料を有機溶媒蒸気に曝すと、極めて速やかに、規則的ならせん構造を有する高分子-溶媒錯体として結晶化する。また、この試料から溶媒を強制的に引き抜くと、その部分が空孔となって保持され、別種の溶媒を簡単に取り込むことができる。この性質はナノサイズのフィルターとして工業的にも注目されている。

シンジオタクチックポリスチレンがどのような機構によって溶媒分子との間で錯体を形成するのか、この結晶化過程における構造変化を時間の関数として解明することは、高分子-溶媒相互作用の理解にとどまらず、高分子の結晶化における凝集構造形成過程の本質を把握するうえでも、また工業的な応用の面からも極めて重要である。しかしながら、分のオーダーで急速に生じる構造形成過程を逐次的に追跡することは極めて難しく、これまで試みられることはなかった。本研究は、溶媒雰囲気中での X 線回折、赤外ラマンスペクトル高速時間分解測定を世界に先駆けて行い、構造発展過程を時間の関数として描き出すことに初めて成功したものである。たとえば、溶媒分子の供給開始後、規則的ならせん構造に特有な赤外ラマンバンドが出現、急速に成長していくが、バンドの種類によって出現のタイミングに差があることが判明した。これはバンドが検出される上に必要な臨界連鎖長が異なるためであり、このタイミングの差を利用してらせん鎖の成長過程を極めて具体的に描き出すことができた。また、らせん構造形成のためには非晶鎖がマイクロブラウン運動を開始して、その形態を次々に変えていくことが必要であるが、本研究では、赤外スペクトルの定量解析によってマイクロブラウン運動の開始を証明するとともに、その運動の引き金ともいべき溶媒の役割を、種々の温度における振動スペクトルの時間分解測定に加えて分子動力学計算を行うことによりはじめて具体的に明らかにした。さらに本研究では、この高分子-溶媒錯体に外部から別種の溶媒を与えると極めて速やかに溶媒置換のおこることを発見し、この錯体の本質を別の観点からも突きとめた。また、この錯体を加熱すると極めて複雑な構造変化を伴って別の結晶相へ転移するが、その追跡に不可欠な各結晶特有の赤外バンドを見出し、この相転移現象に

おける構造変化についても具体的な描像を得ることができた。

このように、本研究はシンジオタクチックポリスチレンの溶媒誘起結晶化ならびに結晶相転移現象の本質を分子レベルから解明することに初めて成功したものである。

#### 論文審査の結果の要旨

高分子は溶媒と密接な関わりを有するが、溶媒との間に錯体を形成する高分子もある。その代表として注目されているのがシンジオタクチックポリスチレンである。このポリマーの完全非晶性試料を有機溶媒蒸気に曝すと、極めて速やかに、規則的ならせん構造を有する高分子-溶媒錯体として結晶化する。この結晶化過程における構造変化を時間の関数として解明することは、高分子-溶媒相互作用の理解にとどまらず、高分子の結晶化における凝集構造形成過程の本質を把握する上でも極めて重要である。吉岡君は、分オーダーで急速に起こるこの現象について、溶媒雰囲気中での X 線回折、赤外ラマンスペクトル高速時間分解測定を世界に先駆けて行ない、構造発展過程を逐次的に描き出すことに成功した。らせん構造形成に先んじて起こる非晶鎖のミクロブラウン運動についても、その引き金とも言うべき溶媒の役割を、種々の温度における時間分解測定とともに分子動力学計算を行なうことにより初めて具体的に明らかにした。さらに吉岡君は、この高分子-溶媒錯体に外部から別種の溶媒を与えると極めて速やかに溶媒置換の起こることを発見し、この錯体の本質を突きとめた。また、この錯体を加熱すると極めて複雑な構造変化を伴って別の結晶相へと転移するが、吉岡君は各結晶相に特有な赤外バンドを見出し、この相転移現象における構造変化の解明に重要な一石を投じた。以上のごとく、吉岡君の研究は、工業的にも極めて重要なシンジオタクチックポリスチレンの溶媒誘起結晶化ならびに結晶相転移現象の詳細を分子レベルから解明することに世界で初めて成功したものである。従って博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。