



Title	Structural Study on Guest Exchange Phenomenon in the Clathrate Phase of Syndiotactic Polystyrene
Author(s)	宇田, 幸弘
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45653
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	宇田 幸弘
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 19232 号
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Structural Study on Guest Exchange Phenomenon in the Clathrate Phase of Syndiotactic Polystyrene (シンジオタクチックポリスチレン包接結晶におけるゲスト交換現象に関する構造化学的研究)
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 助教授 右手 浩一

論文内容の要旨

本研究では、高分子-低分子包接化合物の一つである、シンジオタクチックポリスチレン(sPS)-溶媒分子の系におけるゲスト分子の交換現象について、赤外分光、X線回折等の手法を用い構造化学的な観点からその機構について解析を行なった。また、その結果、見出された特性を利用して、この物質の応用的な利用の可能性についても探った。

以下に、各章について簡単に概要を示す。

① 赤外ATR法によるsPS-溶媒分子包接結晶(δ 型結晶)のゲスト分子交換挙動の追跡

特定のゲスト分子を含む δ 型結晶フィルムを別種の溶媒蒸気に曝し、赤外ATR法により時間変化を追跡した。ゲスト分子とsPSのコンフォメーションに由来する赤外バンドの強度変化に注目することにより、ゲスト交換が非常に速やかに進行すること、交換の際にsPSのコンフォメーションの乱れが伴うこと、また、その挙動がゲスト分子種の組み合わせに依存することなどが明らかになった。

② δ 型結晶試料の結晶、非晶領域におけるゲスト分子の交換挙動

1,2-ジクロロエタン(h-DCE)が結晶、非晶領域で異なるコンフォメーションをとることを利用し、その重水素化物(d-DCE)と併用することで、結晶、非晶領域におけるゲスト交換過程を識別して追跡した。交換の初期では、主に非晶領域で、後期では主に結晶領域でゲスト交換が進行することを明らかにし、それぞれの領域における拡散係数も算出した。

③ ゲスト分子の大きさがゲスト交換挙動に与える影響

種々の鎖長のn-アルカンをゲスト分子として用いることで、ゲスト交換過程におけるゲスト分子の大きさの影響を調べた。その結果、ゲスト分子が大きくなるにつれて、sPSのコンフォメーションの乱れが伴うこと、それに伴って取り込まれるゲスト分子の量が減少することが明らかになった。また、赤外スペクトルにおける振動数シフトから、ゲスト分子が大きくなるにつれて、空孔内でゲスト分子が窮屈な状態で存在することも分かった。

④ 混合溶媒中における δ 型結晶への溶媒の選択的吸着及び吸着速度の促進効果

δ 型結晶フィルムを種々の混合溶媒に浸漬し、時間変化を追跡することで、混合溶媒中では、大きな分子が優先的に結晶内に取り込まれること、sPS に対して溶解性の高い溶媒と混合することでもう一方の分子の吸着速度が加速されることなどが明らかになった。

⑤ δ 型結晶への色素分子の導入

④の結果から得られた特性を利用し、色素分子を δ 型結晶内に導入することに成功した。また、一軸延伸 δ 型結晶フィルムに色素分子を導入することにより、色素分子が高度に配向したフィルムを作成することもできた。一般的に、高分子の結晶領域内の空間は小さいため、その領域を積極的に利用することは難しい。しかし、本研究では δ 型結晶のもつ特性を生かし、色素分子を含む高分子結晶を作製することができた。この成果は、高分子結晶を利用した新たな技術の発展につながると期待される。

論文審査の結果の要旨

シンジオタクチックポリスチレン (sPS) は、耐熱性と耐薬品性において優れた特性をもつ 1980 年代半ばに開発された立体規則性高分子である。sPS は幾つかの低分子との間で、螺旋構造をもつ高分子鎖間に低分子を取り込んだ結晶相 (δ 相) を形成する。 δ 相が示す際だった特徴の一つは、結晶格子内に格納されているゲスト分子が容易に別種の低分子と交換することである。本研究は、この δ 相におけるゲスト交換機構を解明すると同時に、 δ 相においてゲスト交換が容易に進行する要因を明らかにすることを目的として行われた。

申請者は、低分子蒸気を曝露した際の sPS のゲスト交換現象の追跡に赤外内部反射 (FTIR-ATR) 法が有効であることに着目し、ATR 光学系に低分子蒸気曝露機構を組み込んだ独自の装置を開発した。さらに、結晶領域と非晶領域で異なる赤外スペクトルを示す分子をゲストとして利用することで、sPS 分子の結晶領域と非晶領域におけるゲスト分子の増減を分離して観測することを可能にするなど、ゲスト交換を追跡するための新しい手法を編み出した。これらの独自の装置と手法を用いて、ゲスト交換過程における新旧低分子の濃度変化と sPS 分子鎖の構造変化についてその場測定を行った結果、非晶領域が速やかに新しい低分子に置換された後に結晶領域でのゲスト交換が徐々に進行していくこと、ゲスト分子の自然脱離と比べてゲスト交換は著しく速やかに進行すること、ゲスト交換の際には高分子鎖の螺旋形態は一部が崩壊するが速やかな巻き直しが生じること、が明らかになった。

これまで sPS はヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの比較的小型の分子とのみ包接錯体を形成し、より大きなサイズの分子の包接は困難であると考えられていた。申請者は、可塑剤を溶媒にした溶液に sPS フィルムを浸漬すると、n-デカンなどの比較的大きなサイズの分子も速やかに包接されることを示し、分子サイズの増大とともに非晶内での拡散係数が低下することが包接錯体形成を妨げていること、さらに非晶領域を可塑化し分子の移動度を高めることで多様な分子との包接錯体形成が可能になることを指摘した。

さらに申請者は、sPS ガラスを可塑剤と標的分子の混合溶液に浸漬することで、ゲスト交換を行うことなく標的分子を包接した δ 相をガラスから直接形成することが可能であることを示した。さらに配向 sPS ガラスに同様の操作を行ふことで色素分子アズレンの配向を制御したフィルムを作製し、sPS の包接現象を利用した機能性分子の配向制御が可能であることを示した。

以上の成果は、sPS の包接錯体のゲスト交換機構とその特質を明らかにするだけでなく、高分子結晶領域と機能性分子の複合化による新しいタイプの機能性材料の創出に繋がる可能性は高く、高分子固体構造・物性の基礎面だけでなく材料工学にも大きく貢献すると考えられる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。