

シンジオタクチックポリスチレン δ 相のダイナミックス

大阪大学大学院理学研究科 金子文俊, 川口辰也

- シンジオタクチックポリスチレン (sPS) 結晶の特異な多孔性構造により動的性質がどのようになるのかを知るために、非晶、 δ 相からゲスト分子を取り除いたempty- δ (δ_e) 相、 δ 相と同じ (T_2G_2) という主鎖骨格を持ちながらゲスト分子を持たず、そのパッキングが密である γ 相、の3つ相の分子運動を中性子準弾性散乱によって観測した (AGNES)。弾性散乱のQ依存性・温度依存性から、1) 非晶が全温度範囲で最も運動性が高い: 2) 低温で δ_e 相と γ 相の運動性が同程度である: 3) 温度が上がるに連れて δ_e 相の運動性は非晶に近づく: ことが分かった。運動様式の違いを示す準弾性散乱のプロファイルの詳細な解析に挑戦中である。

Introduction

ポリスチレンの3種類の立体規則性

アタクチック ポリスチレン (aPS) ランダム 透明な非晶性高分子 $T_g \sim 100^\circ\text{C}$

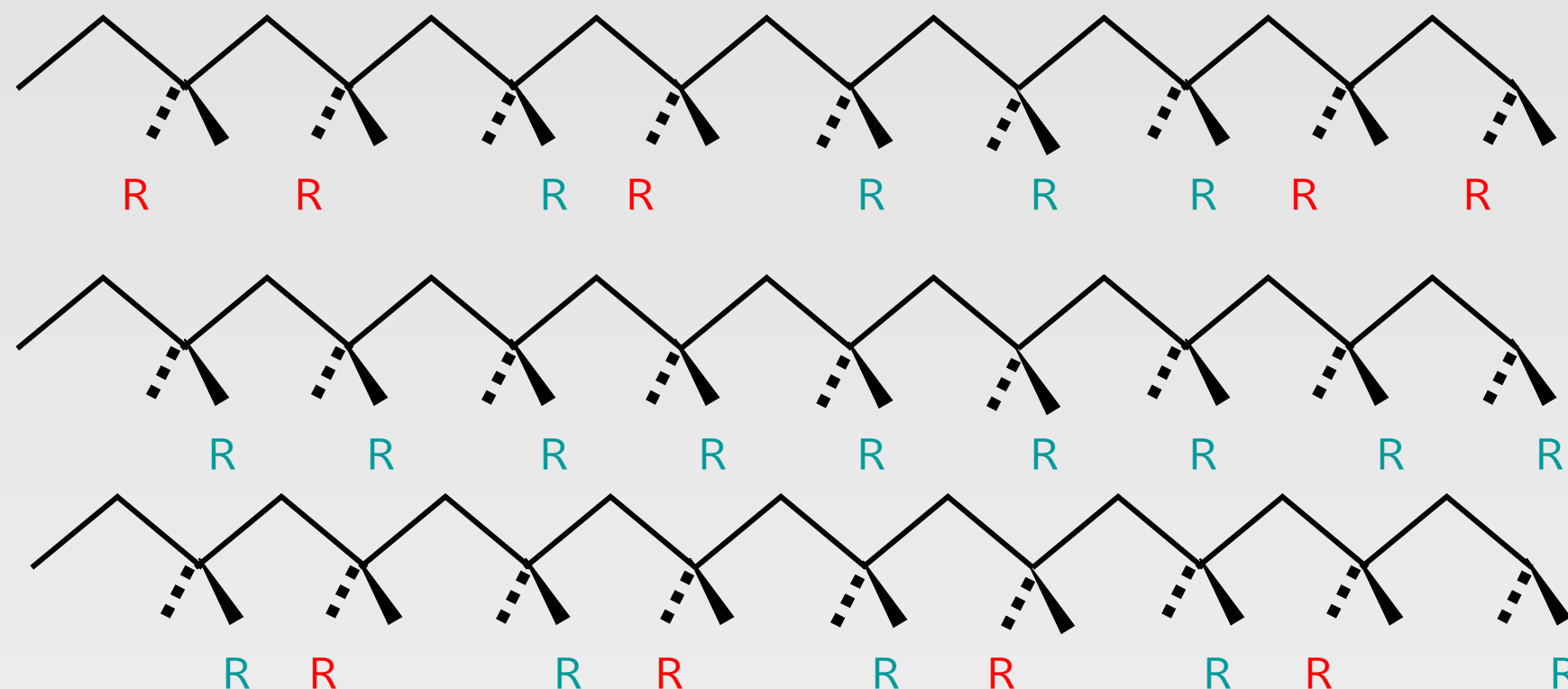
イソタクチック ポリスチレン (iPS) 同じ側 結晶性高分子 結晶化速度が遅い

シンジオタクチック ポリスチレン (sPS) 交互 結晶性高分子 結晶化度 40%

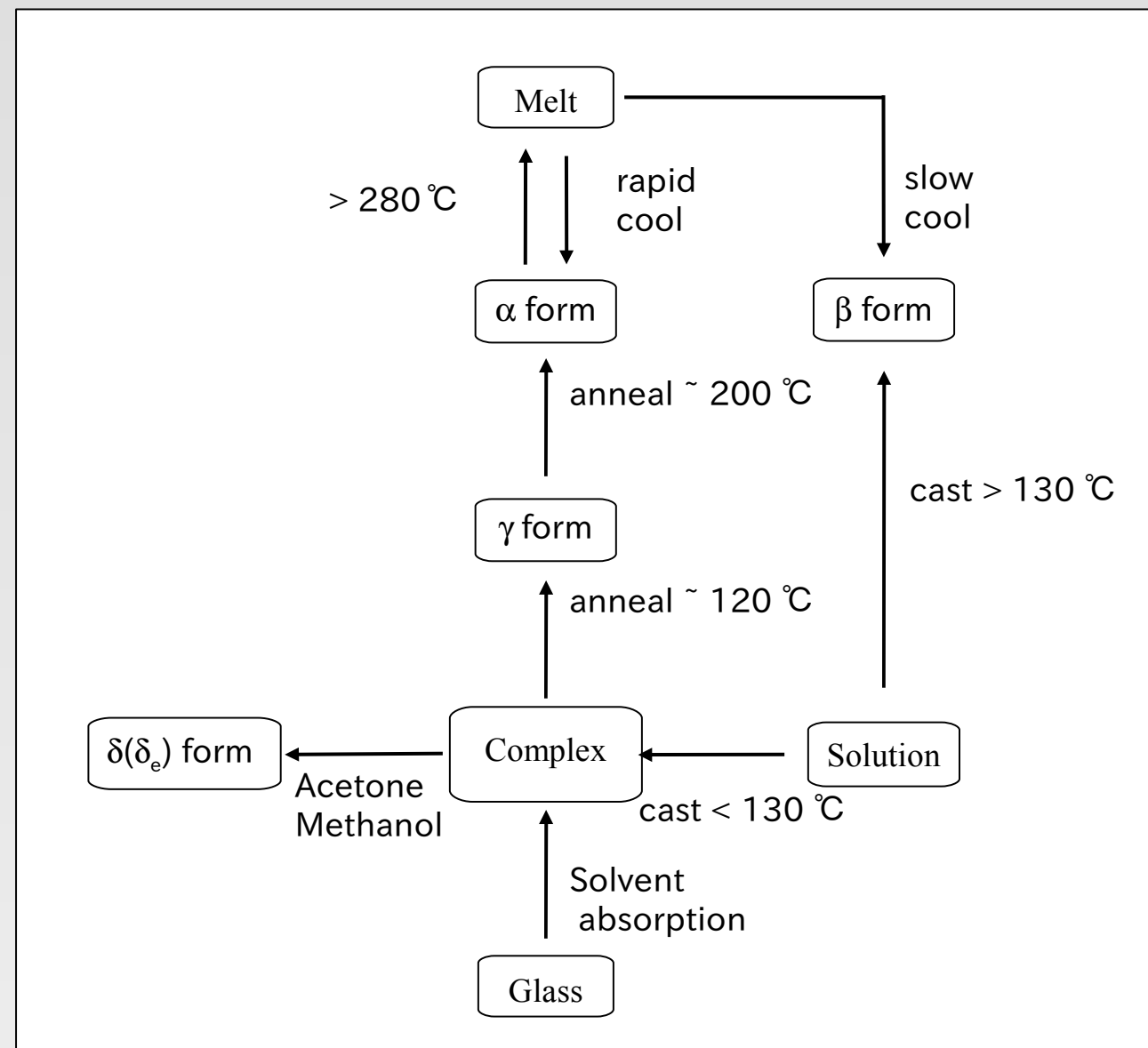
$T_g \sim 100^\circ\text{C}$ $T_m \sim 270^\circ\text{C}$

高い耐熱性と耐溶媒

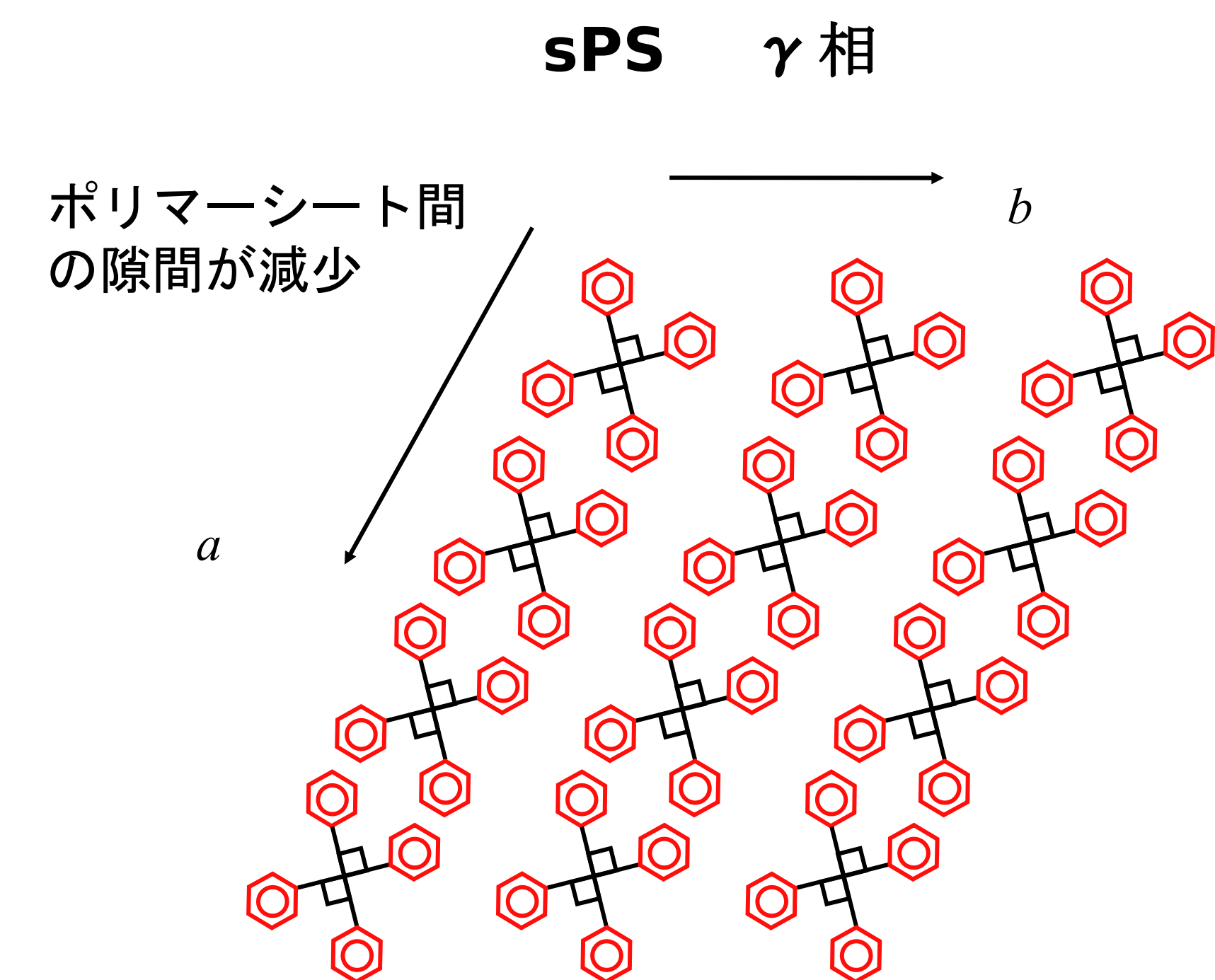
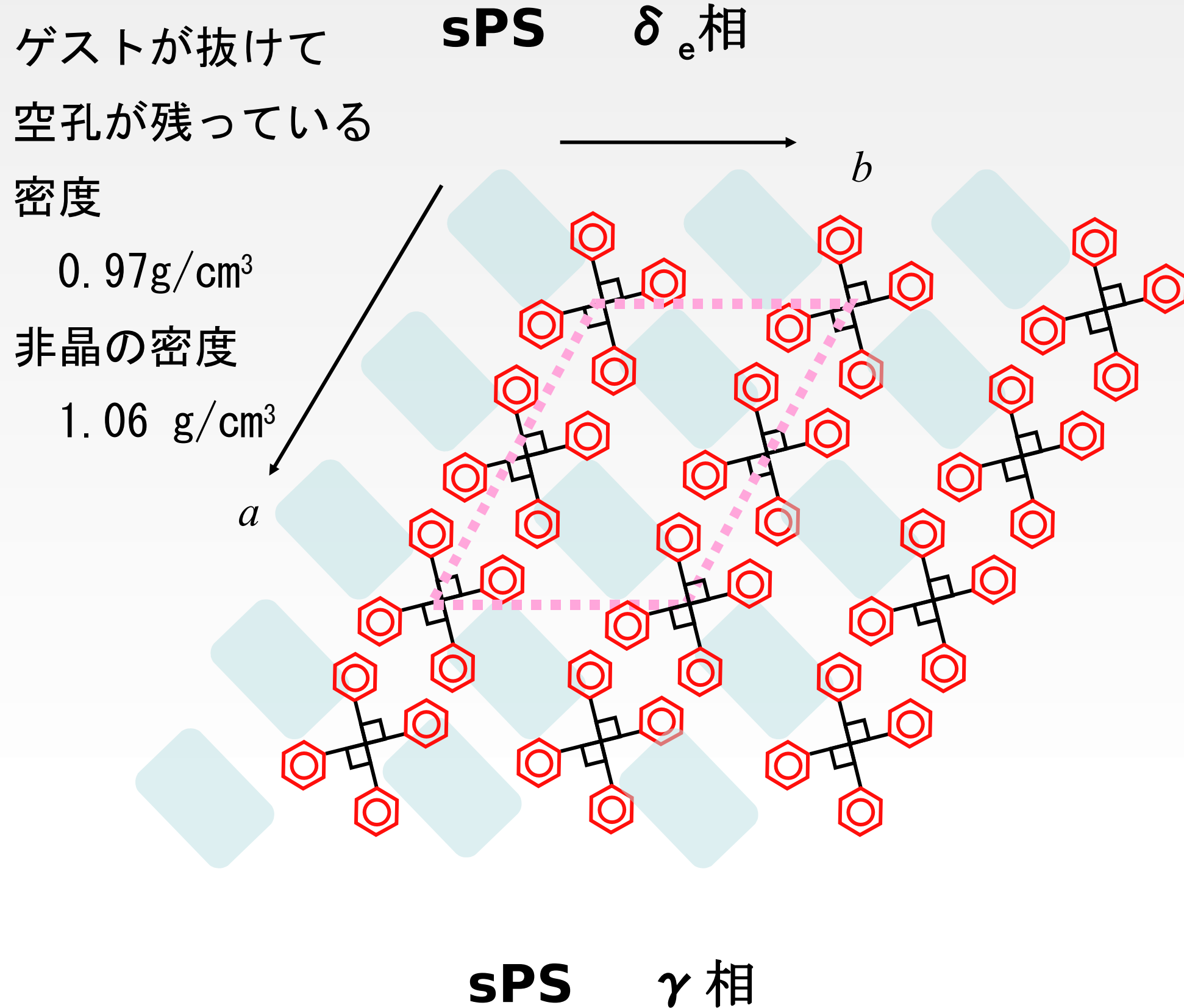
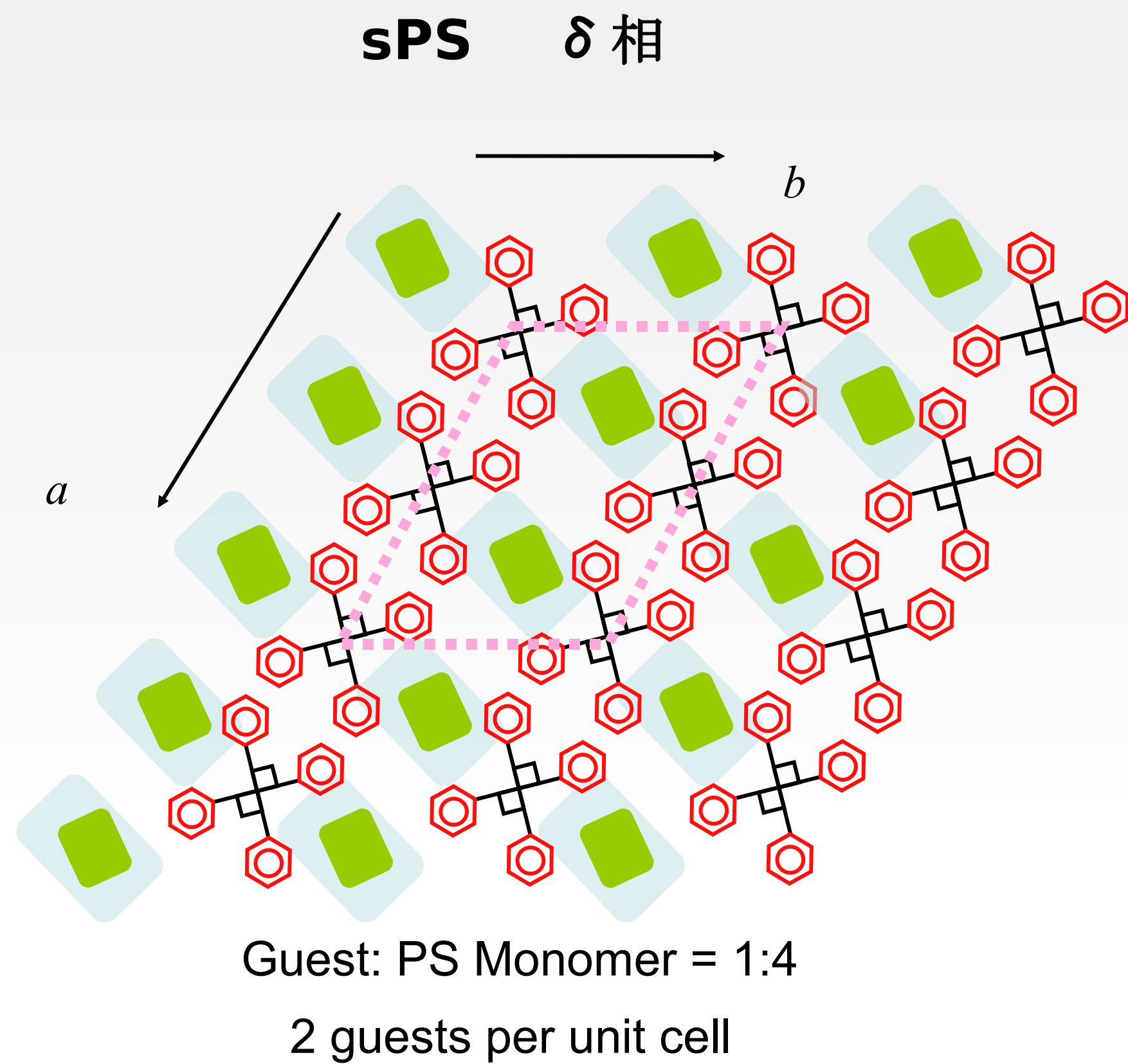
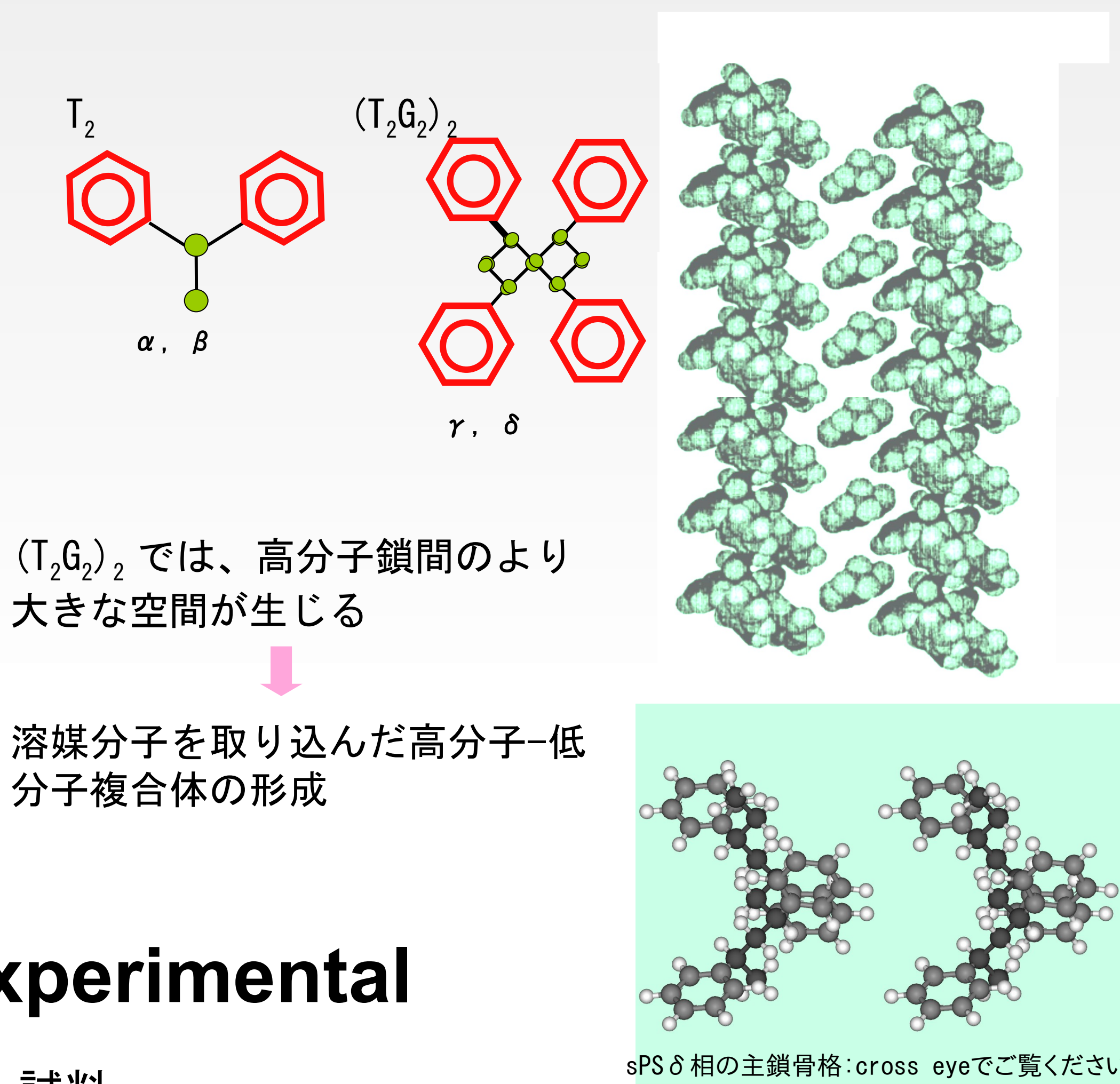
結晶化条件の違いにより、多彩な結晶相が出現する



sPSの多彩な結晶相形成のスキーム



sPS結晶領域でのコンフォメーション



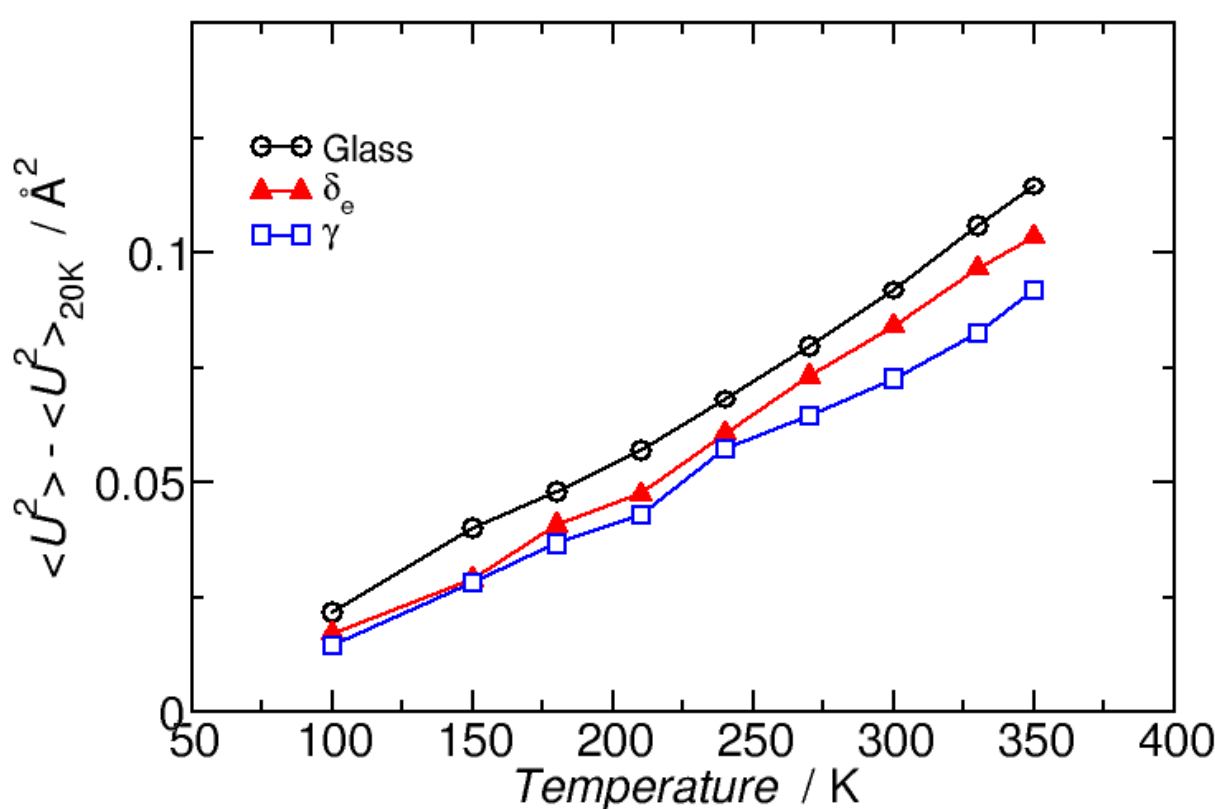
Experimental

- 試料
 - Syndiotactic polystyrene 出光興産
 - 非晶試料 熱プレス - 急冷 (氷水中)
 - δ_e 相試料 (delta相: 非晶試料 + トルエン蒸気) をアセトンで煮沸, メタノール洗浄
 - γ 相試料 (delta相: 非晶試料 + トルエン蒸気) を 150°C で真空乾燥 (一日)

- 測定
 - AGNES
 - エネルギー分解能 $120 \mu\text{eV}$
 - Q-range $0.20 \sim 2.7 \text{ \AA}^{-1}$
 - 温度範囲: $20 \sim 350\text{K}$

Results & Discussion

- 弾性散乱強度のQ・温度依存性



- $\langle U^2 \rangle$ の挙動
 - 全温度範囲で非晶試料が一番大きな値を示している。
 - 低温において、 δ_e 相試料の $\langle U^2 \rangle$ は γ 相試料に近いが、温度上昇とともに非晶試料の値に近づく。
 - γ 相試料の $\langle U^2 \rangle$ はもっとも小さい。
 - 結晶化試料中では密度の差 (δ_e 相 < γ 相) がそのまま運動性に現れていると言える。
 - δ_e 相試料より非晶試料の方が $\langle U^2 \rangle$ が大きいのは、 δ_e 相では主鎖骨格が(T_2G_2)₂構造を取り、結晶を形成するために比較的運動性が低くなるものと考えられる。

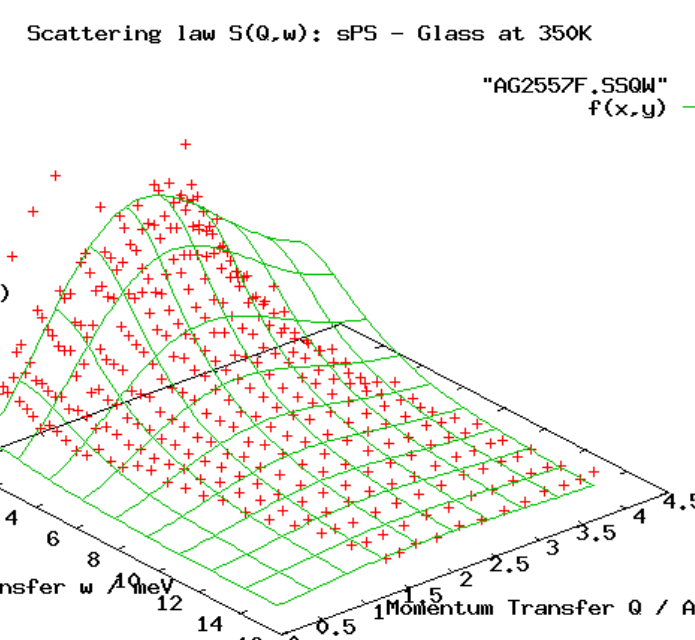
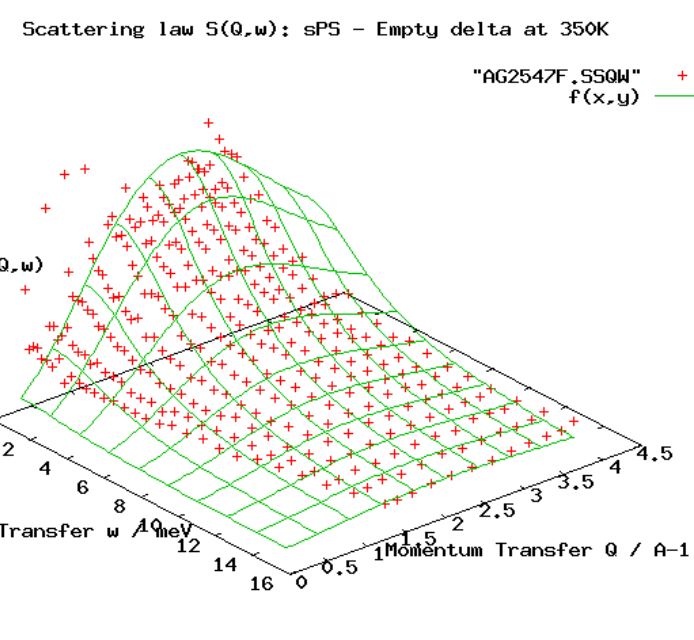
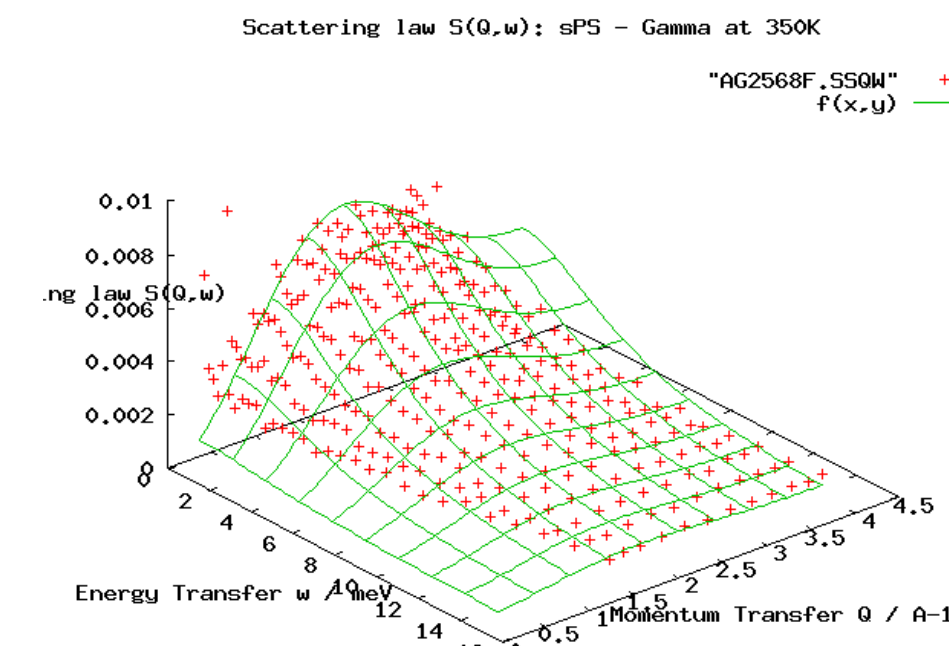
- 解析

- 2サイトジャンプと仮定する
- サイト間距離を d , ジャンプのインターバルを τ として

$$S(Q, \omega) = A_0(Q) \delta(\omega) + A_1(Q) \frac{1}{\pi} \frac{2/\tau}{|2/\tau|^2 + \omega^2}$$
$$A_1(Q) = 1 - \frac{\sin(Qd)}{Qd}$$

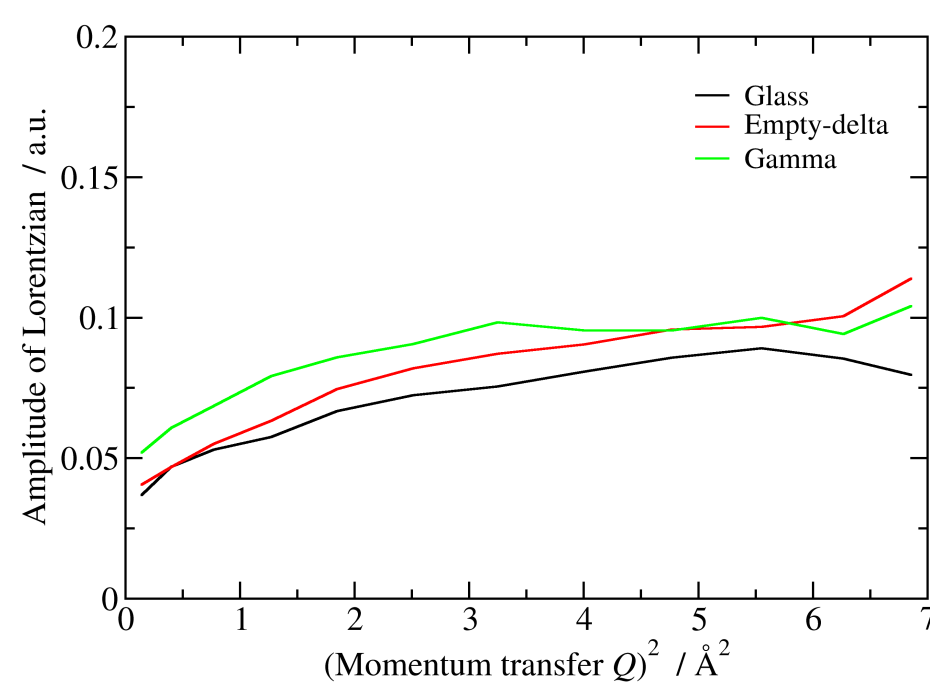
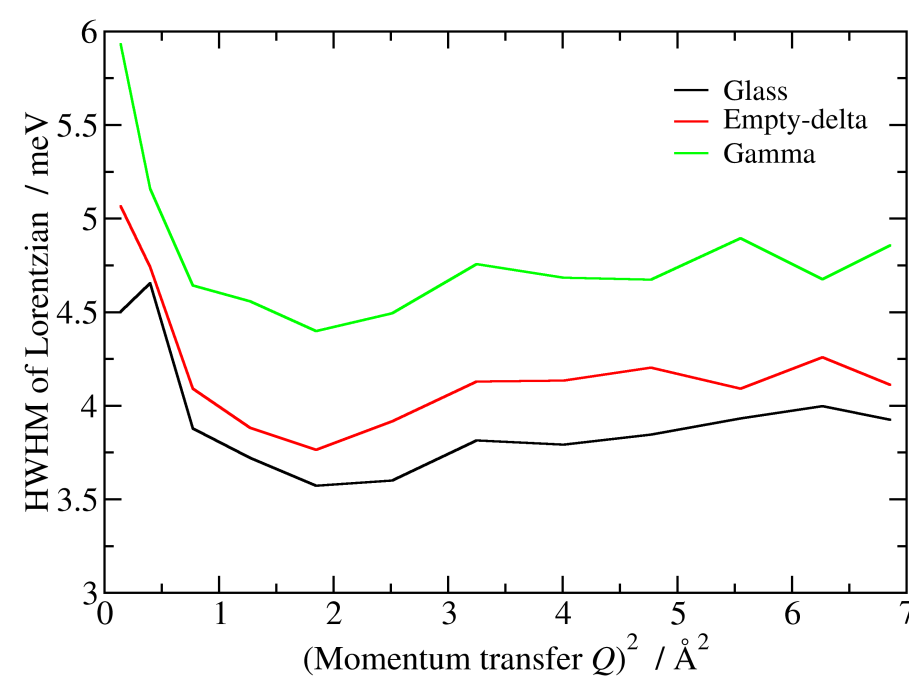
満足のいくところまではできていない

- 初期値によるバラツキが大きい



- 大まかな傾向を見るために、準弾性散乱成分についてLorentzianでのfittingを行った。

- 非晶と δ_e 相のHWHMが近い
 - 時間スケールの平均が近い
- γ 相の方が運動のスケールが大きそう
 - ピーク位置のQが小さい
 - HWHMが大きい→速い運動 矛盾? 解析の限界



Conclusion

- 今回比較した3種類の試料では γ 相、 δ_e 相、非晶の順に運動性が高くなる。
- 低温では δ_e 相は γ 相とほぼ同程度に運動性が低く、温度が上昇するにつれて非晶に近づく
- δ_e 相の密度が最も低いにも関わらず非晶よりも運動性が低い原因は、主鎖骨格が(T_2G_2)₂構造を取り、結晶を形成することによって運動を規制しているからと予想する。
- 準弾性散乱プロファイルの詳細な解析はなかなか困難である。