

[研究論文] **立体規則性ポリスチレン/有機溶媒系の
ゾル-ゲル転移と Flory-Huggins の χ パラメーター**
——分析電子顕微鏡システム利用研究成果、そのXXIII(4)——

小林紫乃¹・和田理征²・清水秀信³・岡部勝³

¹ 応用化学・バイオサイエンス専攻 博士前期課程1年

² 基礎・教養教育センター

³ 応用バイオ科学科

**Sol-Gel Transition and The Flory-Huggins Interaction Parameter χ
of Stereoregular Polystyrene in Organic Solvents**

—Research works accomplished by using Electron Microscope System : XXIII(4)—

Shino KOBAYASHI¹, Risei WADA², Hidenobu SHIMIZU³, and Masaru OKABE³

Abstract

The Flory-Huggins interaction parameter χ between stereoregular polystyrene and organic solvent was estimated experimentally over wide range of temperature by IGC(Inverse Gas Chromatography) measurement using many kinds of solvents. The thermoreversible gelation of polystyrene solution was discussed from the magnitude of χ parameter. Moreover, the morphology of iPS gel was examined by scanning electron microscope.

Keywords: Polystyrene, Isotactic Polystyrene, Syndiotactic Polystyrene, χ Parameter, Junction Size, Thermoreversible Gel

1. 諸言

立体規則性ポリマーであるアイソタクチックポリスチレン(iPS)やシンジオタクチックポリスチレン(sPS)は、有機溶媒中でらせん構造をとりながら架橋点を形成し、熱可逆性ゲルへ転移することが知られている¹⁾²⁾。これらの立体規則性ポリマーは強度的に優れているので、ゲル分離膜への応用が検討されている。しかし、いかなる溶媒を用いるとゾル→ゲル転移を引き起こすかについて、溶媒との相互作用の観点から広く一般的に検討した研究例は見当たらない。本研究では、iPS/有機溶媒間の相互作用係数(Flory-Huggins の χ パラメーター)の大きさを測定し、iPS の有機溶媒中でのゲル形成能について調べた。このような熱力学的パラメーターである χ に着目し、 χ の値の大きさからゾル→ゲル転移を一般的に議論した研究は本研究以外にない。また、ゾル→ゲル転移を引き起こした系に関しては、ゲルのモルホロジーを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

2. 実験

本実験に用いた試料は、SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC.製のiPSである。この試料の物性値をTable 1に示した。固体の融点 T_m^s は示差走査熱量測定(DSC)により測定した値である。

Table 1. Physical properties of samples

Sample	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	$T_m^s / ^\circ\text{C}$
iPS	4.0	223.3

χ パラメーターは IGC(逆相ガスクロマトグラフィー)法で測定し、プローブ(溶媒)にはFigure 1に示す18種類を使用した。また、キャリアーガスにはヘリウム、マーカにはメタンを用いた。キャリアーガスの流速は、通常行われている 25mLmin^{-1} とした。

また、ゲル断面におけるモルホロジーをSEMで観察した。

3. 結果及び考察

実測した χ パラメーターを系の温度に対してプロットしたものが、Figure 1 である。全ての系で温度が低下するとともに、 χ の値は徐々に上昇した。これは試料である iPS に対して貧溶媒として振る舞うことを意味する。さらに、 χ の温度依存性をみると、本研究で用いた高分子/溶媒系は、Figure 1 に示したように、二つのグループ①②に大きく分類できる。つまり、①のグループでは、 χ の値が全温度領域で 0.5 より大きくなり、②のグループでは高温領域(200℃近傍)で χ が 0.5 より小さい値を示すが、温度が低下するにともない 0.5 を横切って上昇する。①のグループでは固液分離を引き起こし、ポリマーは結晶状の沈殿となって溶液から分離した。ところが、②のグループ(*cis*-decalin、*trans*-decalin)では、ゾル→ゲル転移を引き起こした。

Figure 2 に、iPS ゲルのモルホロジーを示した。iPS ゲルの SEM 像をみると、ポリエチレン(PE)やアイソタクチックポリプロピレン(iPP)に見られるような球晶のモルホロジーは観察できない。おそらく、iPS のゲル中には、非常に小さい微結晶が存在していることが予測される。

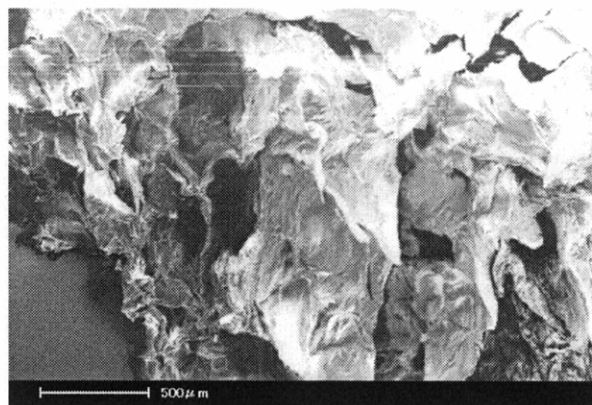


Figure 2. Morphology of iPS lyophilized gel.

4. 文献

- 1) T. Nakaoki, C. Katagiri, and M. Kobayashi, *Macromolecules*, **35**, 7708 (2003).
- 2) 岡部勝, 飯田恵, 渥美恭平, 和田理征, 清水秀信, 高分子論文集, **65**, 647(2008).

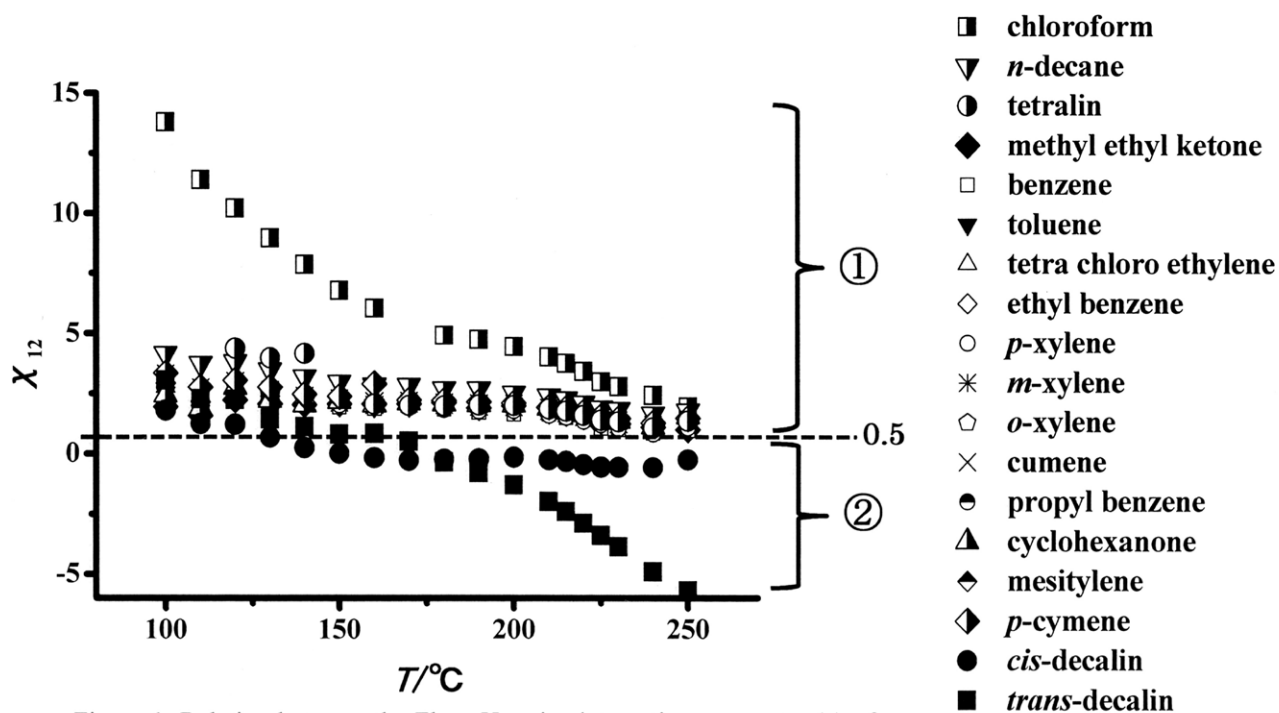


Figure 1. Relation between the Flory-Huggins interaction parameter (χ) of iPS and temperature (T).