

[研究論文] 混合溶媒中でのシンジオタクチックポリスチレン  
ゲルのキャラクタリゼーション  
--材料分析室利用研究成果、その XXIX (1) --

和田理征<sup>1</sup>・吉田亮一<sup>2</sup>・清水秀信<sup>1,2</sup>・岡部勝<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 応用バイオ科学科

<sup>2</sup> 応用化学・バイオサイエンス専攻

Characterization of Syndiotactic Polystyrene Gel in the Mixed Solvent

--Research works accomplished by using materials analysis facilities : XXIX(1)--

Risei WADA<sup>1</sup>, Ryoichi YOSHIDA<sup>1,2</sup>, Hidenobu SHIMIZU<sup>1,2</sup>, Masaru OKABE<sup>1,2</sup>

Abstract

A syndiotactic-rich polystyrene (sPS) in the mixed solvent of toluene and chloroform convert to thermoreversible gel near room temperature. In order to characterize the sPS physical gel formed in a mixed solvent of toluene and chloroform, the junction length  $\zeta$  in number of styrene units were estimated as a function of the volume fraction  $X_{\text{chloro}}$  using the Tanaka-Stockmayer theory (TS theory). Gel-melting temperature ( $T_m^g$ ) of sPS gels decreased with increasing  $X_{\text{chloro}}$ . It was found from  $T_m^g$  that chloroform behaved as a relatively good solvent for sPS, while toluene was a relatively poor solvent. The TS theory suggested that junction length  $\zeta$  became larger when a gel was formed in poor solvent. It was suggested from FT-IR spectra that sPS chains were formed  $T_2G_2$  conformation in all  $X_{\text{chloro}}$ . In the SEM observation, morphologies of sPS gel formed from in the mixed solvent were exhibited fibrillary-like structure.

Keyword: syndiotactic polystyrene, conformation, toluene/chloroform mixed solvent,  
junction length, FE-SEM

1. はじめに

ポリスチレン (PS) は、透明性、成型加工性、軽量性、耐薬品性、電気化学的特性に優れていることから、多くの工業製品に使用されている。汎用性の PS は、側鎖のベンゼン環が主鎖の平面に対してランダムに配置されたアタクチックポリスチレン (aPS) である。これに対し、ベンゼン環が主鎖の平面に対し、同一方向に配置されたアイソタクチックポリスチレン (iPS) や交互に配置されたシンジオタクチックポリスチレン (sPS)、いわゆる立体規則性ポリスチレンが存在する。aPS は非晶性の高分子であるのに対し、立体規則性の PS は結晶性の高分子であり、融点が 250°C 以上になる。特に、sPS は結晶化が速く、融点が 270°C と高く、さらに、機械的特性や耐熱性、電気的特性に優れているため、家電製品や自動車電装部品に使用されている。

sPS は異なった結晶構造を持つことが知られており、平面ジグザグ構造 ( $T$  コンホメーション) を形成する  $\alpha$  結晶

型と  $\beta$  結晶型、また、 $T_2G_2$  コンホメーションを形成し、溶媒を包摂した  $\delta$  結晶型、さらに、 $\delta$  結晶型の溶媒を除去し、100°C 以上でアニールすると現れる  $\gamma$  結晶型の 4 つが存在することが知られている<sup>1),2)</sup>。また、sPS の  $\delta$  結晶形から溶媒を除去すると  $\delta_e$  と呼ばれる結晶型となる<sup>3)</sup>。特に、 $\delta$  結晶型は、溶媒選択制があり、用いる溶媒によって選択性が変化する。

sPS を適当な有機溶媒中に高温で溶解し、室温近傍で冷却すると熱可逆性ゲルへ転移する。著者らは、sPS/トルエン系及びクロロホルム系ゲルについて検討し、熱溶液中でランダムコイルであった sPS 鎖は、冷却に伴い  $T_2G_2$  のコンホメーションを形成しながら結晶化し、やがて系全体がゲル化することを報告した<sup>4)</sup>。また、使用する溶媒によって溶解力が異なり、トルエンをゲル化溶媒として使用した場合、sPS に対して貧溶媒的に振る舞い、クロロホルムをゲル化溶媒とすると、比較的良溶媒として振る舞うことが明らかとなった。さらに、ゲルの網目構造に起因する架橋

長 $\zeta$ の大きさも変化することが分かった。しかしながら、架橋長 $\zeta$ の大きさがゲル形成能にどのような影響を及ぼしているか、また、高分子-溶媒間の相互作用についてさらなる検討が必要である。

本研究では、sPS ゲルのゲル形成能を系統的に調べるために、トルエン/クロロホルムの混合溶媒をゲル化溶媒とし、sPS ゲルのキャラクタリゼーションを調べた。また、架橋長 $\zeta$ の大きさは、Tanaka–Stockmayer (TS) の理論式より算出し、混合溶媒組成との相関性を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 ゲルの作製方法

本研究に使用した sPS は、出光石油化学 (株) (現、出光興産) 製で、重量平均分子量  $M_w$  が  $12.9 \times 10^4 \sim 23.3 \times 10^4$  まで変化する 4 種類 (sPS13, sPS15, sPS19, sPS23) である。ゲル化溶媒は、トルエンとクロロホルムの混合溶媒を用いた。まず、一端を封じたガラス管に、所定の濃度になるように sPS 試料と溶媒を量り入れ、さらに、撹拌子とスチールボールを入れた後、ガラス上部を封管した。次に、sPS を溶解させるために、アンプル管を約  $80^\circ\text{C}$  から  $130^\circ\text{C}$  の範囲の油浴中で、撹拌子を上下させながら撹拌し、sPS 試料を完全に溶解させた。その後、 $10^\circ\text{C}$  の水槽で急冷して 12h 以上静置し、sPS ゲルを作製した。

### 2.2 ゲル融点 ( $T_m^g$ ) 及びゲル化時間 ( $t_{gel}$ ) 測定

ゲル融点 ( $T_m^g$ ) の測定は、作製した sPS ゲルの上部にスチールボール (直径 2mm、重さ約 30mg) を静かに乗せ、 $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で温度を上昇させてスチールボールが落球する温度を  $T_m^g$  とした。この操作を複数回行い、平均値を求めた。

ゲル化時間 ( $t_{gel}$ ) の測定は、作製したゲルを  $80^\circ\text{C}$  から  $130^\circ\text{C}$  の範囲で完全に溶解した後、 $10^\circ\text{C}$  の水槽で急冷し、冷却開始からゲル化するまでの時間を  $t_{gel}$  とした。ゲル化の判定は、試験管を傾けてメニスカスが流動化しなくなった時刻、いわゆる試験管傾斜法により行った。

### 2.3 in situ FT-IR-ATR 法によるゲル化の経時変化

アンプル管に、濃度が  $5\text{g}/100\text{cm}^3$  になるように調整した sPS と混合溶媒を入れ、 $80^\circ\text{C}$  から  $130^\circ\text{C}$  の温度範囲で完全に sPS 試料を溶解した。その後、sPS 溶液を FT-IR-ATR セルに流し入れた。ATR セルに sPS 溶液を流し入れた時刻から測定を開始し、10s 間隔の時分割で IR スペクトルを測定した。

### 2.4 FE-SEM によるモルホロジー観察

sPS ゲルのモルホロジーを電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により、表面の観察を行った。まず、sPS ゲルを作製した後、ゲルを室温で乾燥させた。次に、乾燥ゲル表面にイオンスパッタリング装置で金蒸着を行い、FE-SEM で観察を行った。

## 3. 実験結果および考察

シンジオタクチックポリスチレン (sPS) に対する溶解力の差を検討するために、ゲル融点 ( $T_m^g$ ) 測定を行った。Fig.1 に  $T_m^g$  と濃度  $C$  の関係を、Fig.2 に  $T_m^g$  と混合溶媒組成 ( $X_{\text{chloro}}$ ) の関係を示した。Fig.1 を見ると、全体的な傾向として、濃度  $C$  が増加すると  $T_m^g$  は徐々に増大する傾向

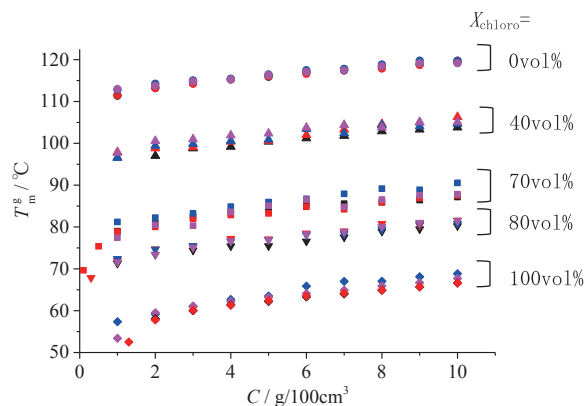


Fig.1 Gel-melting temperature ( $T_m^g$ ) of sPS with different molecular weight in the mixed solvent.

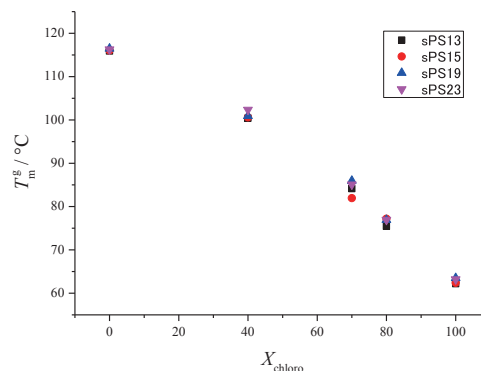


Fig.2 Gel-melting temperature ( $T_m^g$ ) of sPS gels with the same concentration of  $5\text{g}/100\text{cm}^3$  as a function of chloroform volume fraction ( $X_{\text{chloro}}$ ).

向が見られ、一般的な結晶性高分子ゲルの  $T_m^g$  と同様な挙動を示した。しかしながら、 $X_{\text{chloro}}$  が増加するにつれ、 $T_m^g$  は低下することが分かる。これは、混合溶媒のクロロホルム含有量が多くなることによって、sPS に対する溶解力が強くなったことを意味する。また、濃度を  $5\text{g}/100\text{cm}^3$  と一定としたときの  $T_m^g$  の結果を Fig.2 に示した。この図を見ると、 $T_m^g$  は  $X_{\text{chloro}}$  が増加すると直線的に減少している。このことから、sPS に対してクロロホルムは良溶媒的に振る舞い、トルエンは貧溶媒的に振る舞うと考えられる。また、sPS/混合溶媒系ゲルは、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVdF)/混合溶媒系ゲル<sup>5)</sup>や PVA/混合溶媒系ゲル<sup>6)</sup>の  $T_m^g$  で現れた、下に凸になるような cosolvency 現象や上に凸になるような co-nonsolvency 現象は現れず、直線的に減少している。これは、トルエンとクロロホルムの溶媒同士との相互作用が小さいことを意味する。このことから、ゲルの網目構造に由来する架橋長 $\zeta$ の大きさは、 $X_{\text{chloro}}$  によって変化すると予想できる。

そこで、TS 理論から架橋長 $\zeta$ の大きさを見積もり、 $\zeta$ と  $X_{\text{chloro}}$  の相関性を検討した。その結果を Fig.3 に示した。いずれの sPS 試料においても、架橋長 $\zeta$ は  $X_{\text{chloro}}$  が増加する

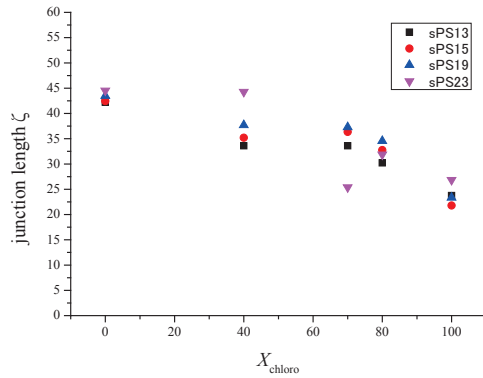


Fig.3 Junction length  $\zeta$  of sPS with different molecular weight as a function of chloroform volume fraction ( $X_{\text{chloro}}$ ).

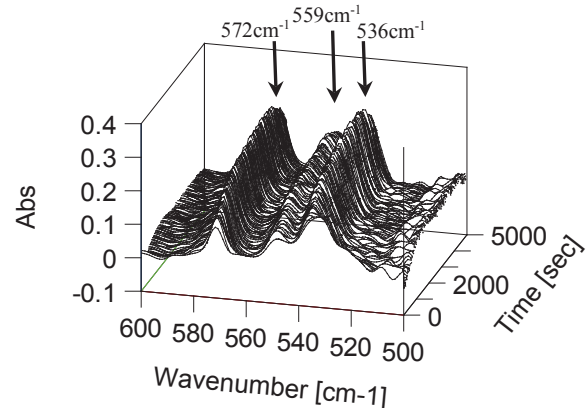


Fig.4 Time-resolved FT-IR spectra of sPS in the mixed solvent of chloroform volume fraction  $X_{\text{chloro}}=80\text{vol}\%$ . The polymer concentration is  $5\text{g}/100\text{cm}^3$ .

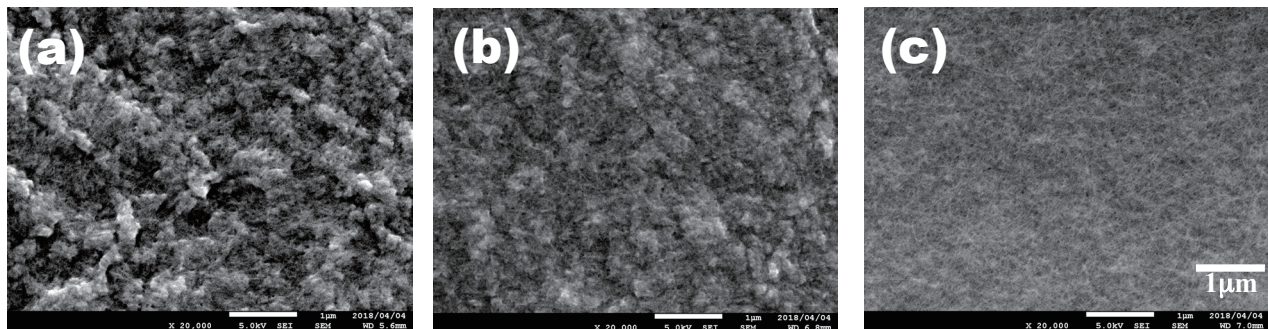


Fig.5 FE-SEM images of sPS as a function of chloroform volume fraction  $X_{\text{chloro}}$ . The  $X_{\text{chloro}}$  are (a) 0vol%, (b) 70vol%, and (c) 100vol%.

と減少した。これは、sPS と溶媒との相互作用が大きく関係していると考えられる。つまり、 $X_{\text{chloro}}$ が増加すると、sPS に対して比較的良溶媒系として振る舞い、その結果、架橋長 $\zeta$ は小さくなり、 $T_m^g$ が低下したと考えられる。また、sPS に対する溶解力が強くなると、コンホメーション形成もゆっくり起こると考えられる。そこで、時分割 FT-IR-ATR 法によりコンホメーション形成を追跡した。

一例として、Fig.4 に  $X_{\text{chloro}}=80\text{vol}\%$  のスペクトルを示した。濃度は  $5\text{g}/100\text{cm}^3$  である。Fig.4 を見ると、矢印で示した波数  $572\text{cm}^{-1}$ ,  $559\text{cm}^{-1}$ ,  $536\text{cm}^{-1}$  に吸収ピークが現れ、吸収ピークは時間経過とともに増大した。これらの吸収ピークは、 $T_2G_2$  コンホメーションに起因することが報告されている<sup>1)</sup>。このことから、 $X_{\text{chloro}}=80\text{vol}\%$  中で生成した sPS ゲルは、 $T_2G_2$  コンホメーションを形成していると考えられる。また、いずれの混合溶媒組成においても、吸収ピークの位置は変化することはなかった。しかし、混合溶媒組成による時間依存性は見られた。これは、混合溶媒組成によって、コンホメーション形成速度が変化したと考えられる。また、試験管傾斜法でゲル化時間を測定したところ、 $X_{\text{chloro}}$ が増大すると  $t_{\text{gel}}$ は増大した。この結果は、FT-IR の結果を支持するものである。つまり、コンホメーション形成がゲル化速度に影響を与えていると考えられる。

次に、生成した sPS ゲルの表面構造が  $X_{\text{chloro}}$ によって変化するのか FE-SEM により観察を行った。いずれの試料においても sPS ゲルを乾燥させ、金蒸着を行って観察した。その結果が Fig.5 である。全体的な傾向として、ゲルの表面構造は、繊維状であることが分かる。また、この繊維状

の構造が凝集し、表面の構造が凹凸していると考えられる。特に、 $X_{\text{chloro}}=0\text{vol}\%$ では、表面の凹凸が大きいことが分かる。これに対し、 $X_{\text{chloro}}$ が増大すると凹凸は少なくなり、100vol%では滑らかな表面構造となった。これは、sPS ゲルの結晶化度が変化したと考えられる。そこで、X 線回折測定を行ったところ、 $X_{\text{chloro}}$ が増加すると回折ピークは減少する傾向が見られた。このことから、sPS ゲルは、ゲル化溶媒によって結晶化度が変化したと考えられる。以上のことから、sPS ゲルはゲル化溶媒の溶解力の差により、ゲル形成能が変化すると考えられる。

#### 4. まとめ

sPS ゲルのキャラクタリゼーションについて検討した結果、混合溶媒組成によりゲル融点  $T_m^g$ 、架橋長 $\zeta$ 、ゲル化時間  $t_{\text{gel}}$ 、モルロジー、コンホメーション形成は変化した。これらは、混合溶媒組成の溶解力の差に起因すると考えられる。

#### 5. 文献

- 1) M. Kobayashi, T. Nakaoki, and N. Ishihara, *Macromolecules*, 22, 4377(1989).
- 2) C. Daniel, G. Guerra, and P. Musuo, *Macromolecules*, 35,2243(2002).
- 3) C. De Rosa, G. Guerra, V. Petaccone, and B. Pirozzi, *Macromolecules*, 30, 4147(1997).
- 4) 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).
- 5) 和田理征, 佐藤裕一, 田崎美智子, 岡部勝, 日本化学会誌, 1999, 253.
- 6) 清水秀信, 和田理征, 岡部勝, 高分子論文集, 66, 349(2009).