



## 〔原 著 論 文〕

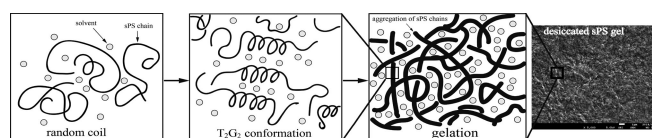
## シンジオタクチックポリスチレンの混合溶媒中でのゲル化とゲルの性質

和田 理征\*<sup>1</sup>・吉田 亮一\*<sup>2</sup>・鈴木 一政\*<sup>1</sup>清水 秀信\*<sup>1,\*2</sup>・岡部 勝\*<sup>1,\*2</sup>

(受付 2019 年 1 月 17 日・審査終了 2019 年 3 月 20 日)

(早期公開 2019 年 5 月 24 日・DOI:10.1295/koron.2019-0001)

**要 旨** シンジオタクチックポリスチレン (sPS) は、トルエンやクロロホルム混合溶媒中で熱可逆性ゲルを形成する。トルエンは sPS に対して貧溶媒的に振舞い、クロロホルムは良溶媒的に振舞うことが知られている。本研究では、トルエンとクロロホルムの割合を変化させ、sPS ゲルのキャラクタリゼーションを調べることを目的とした。また、sPS ゲルの架橋点の大きさを検討するため、Tanaka-Stockmayer の理論式より架橋長  $\xi$  (架橋点に寄与するモノマーの数) と多重度  $\rho$  (架橋点に入り込む sPS 鎖の数) を算出し、さらに、ゲル化過程を時分割 FT-IR により追跡した。その結果、トルエン-クロロホルム混合溶媒組成 ( $X_{\text{chloro}}$ ) を変化させると、クロロホルム含有量が増加するにつれ、sPS の最低ゲル化濃度  $C^*$  は高くなった。また、ゲルの架橋点サイズ  $S$  ( $\xi \times \rho$ ) は、トルエン系では 320~420、クロロホルム系では 150~200 であり、 $X_{\text{chloro}}$  が増加するにつれて減少した。このことから、sPS に対して貧溶媒的に振舞う溶媒では、架橋点サイズ  $S$  は大きくなると考えられる。さらに、時分割 FT-IR スペクトルから、sPS ゲルはいずれの混合溶媒組成においても、 $T_2G_2$  のコンホメーションを形成し、さらに、そのモルホロジーは繊維状構造であることが明らかとなった。また、繊維状構造の隙間に溶媒を取り込んでいると考えられる。



## 1 緒 言

ゲル紡糸・延伸法から得られる繊維のように、ゲル状態を経由して作り出された高分子材料の中には、高強度・高弾性率を有した、いわゆる力学強度に優れたものが多い。その理由は、架橋点を中心とした高分子鎖どうしのからみ合いがゲル中には存在し、これを延伸すれば配向結晶性のよい材料が得られるからであるといわれている。

ゾル-ゲル転移が熱可逆的に起こるような高分子物理ゲルのキャラクタリゼーションにおいては、ゲルの高次構造の一つである架橋点の大きさに関する知見を得ることが重要となる。その理由は、ゲルの三次元網目構造を支えるのは架橋点であり、その大きさがゲル構造の力学的安定性を大きく左右すると考えられるからである。しかしながら、高分子溶液のゲル化過程において、高分子鎖が置かれた溶媒環境とその結果生成する物理ゲルの高

次構造との関連性、とくに高分子と溶媒との相互作用の大きさと生成する物理ゲルの架橋点の大きさの相関関係を検討した研究例は散見されるのみである。高分子ゲルを材料として応用する場合、ゲルの融解温度(融点)や力学強度に関する知見をあらかじめ得ておくことが必要となる。

立体規則性のポリマーであるシンジオタクチックポリスチレン (sPS) は、有機溶媒中で熱可逆性ゲルを形成することが知られている<sup>1)~3)</sup>。また、sPS は平面ジグザグの全トランス (all T) コンホメーションを形成する  $\alpha$  型と  $\beta$  型、さらに、トランス-トランス-ゴーシュ-ゴーシュ ( $T_2G_2$ ) コンホメーションを形成する  $\gamma$  型、 $\delta$  型、 $\varepsilon$  型の五種類の結晶構造が存在することが知られている<sup>4)~10)</sup>。また、sPS ゲルから溶媒を除去、あるいは、熱処理を行うと結晶構造が変化する。Gowd ら<sup>11)</sup> は、 $\delta$  型結晶から溶媒を除去した  $\delta e$  型の sPS フィルムを作製し、温度上昇に伴い結晶構造が  $\delta e$  型から  $\gamma$  型、さらに上昇させると、 $\alpha+\beta$  型へ転移することを詳細に報告している。また、Mochizuki ら<sup>12)</sup> は、芳香性の溶媒を用いて sPS ゲルを作製し、用いる溶媒によって結晶構造が変化し、ベンズアルデヒドまたは 4-メチルアニソールでは、溶媒を包

\*<sup>1</sup> 神奈川工科大学応用バイオ科学科 (〒243-0292 厚木市下荻野 1030)

\*<sup>2</sup> 神奈川工科大学大学院応用化学・バイオサイエンス専攻 (〒243-0292 厚木市下荻野 1030)

接した $\delta$ 型の結晶型を、2-メトキシナフタレンを使用すると、溶媒をインターカレートした $\delta$ 型の結晶型を生成し、さらには、用いるゲル化溶媒によっては、 $\gamma$ 型や $\beta$ 型の結晶構造も生成すると報告している。また、生成したゲルの結晶構造の差によってモルホロジーも変化することを述べている。このように単一の溶媒中でのsPSゲルの包接構造やインターカレート構造についての報告は多くあるが、混合溶媒を用いたsPSゲルの報告は少なく、また、混合溶媒組成を変化させて生成したsPSゲルのマクロな構造を議論した報告も少ない。さらに、二種類の溶媒を混合してゲル化溶媒に用いることによって、高分子-溶媒間の相互作用の大きさを変化させることができる。この相互作用の大きさが、sPSゲルを形成する架橋点の大きさや力学強度に及ぼす重要な諸因子であると考えられる。

筆者らはこれまでに、多くの有機溶媒を用い、sPSを高温で溶解させ室温近傍で冷却すると、高分子鎖の二次構造であるコンホメーションの形成にはゲル化溶媒の依存性は見られず、溶液中のランダムコイル鎖は $T_2G_2$ のコンホメーションを形成しながら結晶化しゲル化することを報告した<sup>1)</sup>。

本研究では、溶解力の異なる溶媒環境を、混合溶媒組成を変化させることによって連続的に作りだし、混合溶媒組成を独立変数としたときのゲルの高次構造である架橋 $\zeta$ をTanaka-Stockmayer理論式から推算し、さらに、混合溶媒中でのゲル形成能を調べることを目的とした。

## 2 実 験

### 2.1 試料と溶媒

使用した試料は、Table 1に示したsPS (出光石油化学(株)製、現出光興産(株))で、重量平均分子量 $M_w$ は、 $12.9 \times 10^4 \sim 31.7 \times 10^4$ の五種類である。

溶媒には、トルエン ( $bp=110.3^\circ C$ ) とクロロホルム ( $bp=61.2^\circ C$ ) を用いた。筆者らのゲル融点の測定結果から判断すると、トルエンはsPSに対し比較的貧溶媒的挙動を示し、クロロホルムは比較的良溶媒として振舞うことを報告した<sup>1)</sup>。実験では、これら二種類の溶媒をそれぞれ適当量混合してsPSを溶解し、得られた溶液を冷却

することにより物理ゲルを得た。

### 2.2 ゲル調製用アンプルの作製

ゲル作製用のアンプルには、内径8 mm、外径10 mm、長さ50 cmのガラス管を使用した。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た。次に、洗浄したかくはん子とゲル融点を測定するためのスチールボールを入れた。その際、溶媒の揮発を防ぐために氷冷し、ガラス管の上部を封管した。

### 2.3 ゲル作製および落球法によるゲル融点測定

sPSを溶解させるために、試料の入ったアンプルを約 $80^\circ C \sim 130^\circ C$ の範囲 (混合溶媒組成によって溶解温度が異なる) で、アンプル中のかくはん子を上下させながらよくかくはんし、完全に溶解させた。次に、 $10^\circ C$ のメタノール槽で12時間以上静置してゲルを作製した。ゲル作製後、ゲルの上部 (表面) にスチールボールを静かに乗せ、アンプルをグリセリン槽に移し、 $0.3^\circ C/min$ で温度を上昇させた。スチールボールが落球する温度をゲル融点( $T_m^g$ )とし、その温度を記録した。この操作を各濃度につき6回繰返し、それらの平均値を $T_m^g$ とした。実験に用いたスチールボールは、直径が2 mm、質量が30 mgのものである。

### 2.4 試験管傾斜法によるゲル化時間測定

ゲル化時間の測定は、試験管傾斜法で行った。作製したゲルを $80^\circ C \sim 130^\circ C$ の温度範囲で完全に溶解させた後、 $10^\circ C$ のメタノール槽で急冷し、冷却開始後から時間を測定した。試験管を傾斜してメニスカスが流動化しなくなった時刻をゲル化時間( $t_{gel}$ )とした。

### 2.5 *in situ* 時分割FT-IR ATR法によるゲル化の経時変化

一端を封じたガラス管に、濃度が $5 g/100 cm^3$ になるように調製したsPSと混合溶媒を入れ、 $80^\circ C \sim 130^\circ C$ の範囲で加熱し、完全に溶解させた。その後、sPS溶液をFT-IR ATRセルに流し入れた。ATRセルに流し込んだ時間から測定を開始し、10秒間隔で1時間以上測定を行い、コンホメーション変化を追跡した。FT-IR装置は、Jasco製FTIR660型で、分解能は $4 cm^{-1}$ である。

### 2.6 圧縮試験によるヤング率 $E$ の測定

sPS/混合溶媒ゲルを作製後、(株)サン科学製のCR-500DXレオメーターで圧縮試験を行った。sPS/混合溶媒ゲルの作製は、濃度が $5 g/100 cm^3$ になるように試料と溶媒をアンプル管に調製し、その後加熱溶解した。次に、sPS溶液を素早くねじ口瓶に注ぎ、蓋を閉めて $10^\circ C$ に急冷し、12時間以上静置してゲルを作製した。また、圧縮試験は、作製したゲルの溶媒が揮発するのを抑えるために、ねじ口瓶にアダプターを差し込んで測定を行った。圧縮速度 $60 mm/min$ 、アダプター径12.5 mmで、試料の厚さの50%を圧縮し、その応力-ひずみ(S-S)曲線の初期勾配よりヤング率 $E$ を求めた。

Table 1. Physical properties of sPS polymers

Sample	$M_w \times 10^{-4} a)$	$T_m^s (^\circ C) b)$
sPS13	12.9	273.9
sPS15	15.2	274.6
sPS19	19.1	273.7
sPS23	23.3	272.3
sPS32	31.7	270.7

a)  $M_w$ : Weight-average molecular weight, b)  $T_m^s$ : Melting temperature of sPS samples determined from DSC at heating ratio of  $10^\circ C/min$ .

## 2.7 電界放出型走査型電子顕微鏡によるモルホロジー観察

sPSゲルの表面を電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した。まず、sPS/混合溶媒中でゲルを作製した後、ゲルを室温で真空乾燥させた。次に、乾燥ゲル表面に金蒸着し、FE-SEMで観察を行った。使用した装置は、JEOL 製 JSM-7001 型で、加速電圧は 5 kV である。

## 2.8 広角 X 線回折測定

広角 X 線回折 (WAXD) 測定には、(株) リガク製の RINT-2500 VHF を使用した。それぞれの混合溶媒中で sPS ゲルを作製した。次に、作製した sPS ゲルの溶媒を真空乾燥して除去し、WAXD 測定を行った。WAXD 測定条件は、50 kV, 200 mA, 角度  $5^\circ \sim 60^\circ$  で、Cu K $\alpha$  線 ( $\lambda = 0.15405$  nm) を使用した。

## 3 結果および考察

### 3.1 ゲル化最低濃度と混合溶媒組成の関係

ゲル化最低濃度 ( $C^*$ ) の測定結果の一例を Figure 1 に示した。この図の試料は sPS15 で、混合溶媒組成 ( $X_{\text{chloro}}$ ) に対して  $C^*$  をプロットしたものである。この図を見ると、 $X_{\text{chloro}}$  でクロロホルムの比率が高くなるにつれ、 $C^*$  が高くなる傾向があり、ゲル化する最低濃度は貧溶媒の含有量によって差が出ることがわかった。これは、ポリ(フッ化ビニリデン) (PVdF)/有機溶媒系ゲルと同様な傾向であり<sup>13)</sup>、PVdF に対して比較的良溶媒と振舞う  $\gamma$ -

ブチロラクトン系では、 $C^*$  は高濃度側になり、比較的貧溶媒として振舞う直鎖ケトン類では低濃度側までゲル化する。つまり、ポリマーに対する溶解力の差が、 $C^*$  に影響していると考えられる。その結果、比較的良溶媒であるクロロホルム含有量が多くなると  $C^*$  は高くなったと考えられる。

次に、sPS に対する溶解力の差を検討するためにゲル融点測定を行った。Figure 2 にゲル融点 ( $T_m^g$ ) の測定結果を示した。Figure 2 の (a) は  $T_m^g$  とポリマー濃度で、(b) は  $X_{\text{chloro}}$  の関係を示した。まず、Figure 2(a) を見ると、全体的な傾向として、sPS 濃度が増加すると  $T_m^g$  は増大した。これは、結晶性の高分子であるポリエチレン (PE)<sup>14)</sup> やポリプロピレン (PP)<sup>15)</sup>、PVdF<sup>13)</sup>、ポリ(ブチレンサクシネート) (PBS)<sup>16)</sup>、ポリ(ビニルアルコール) (PVA)<sup>17)</sup> ゲ

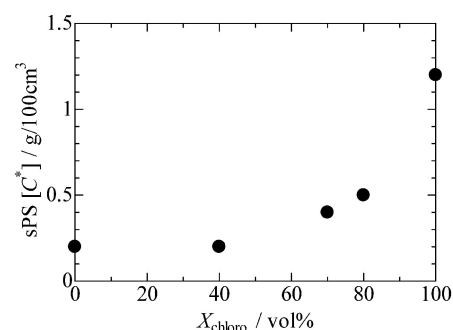


Figure 1. Critical gel concentration  $C^*$  of sPS as a function of mixed solvent of chloroform and toluene ( $X_{\text{chloro}}$ ).

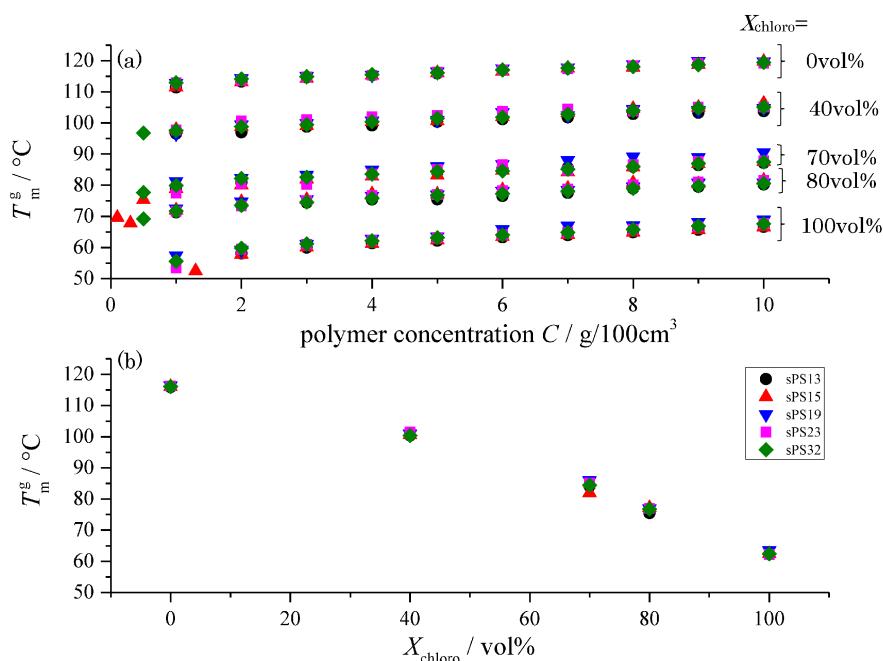


Figure 2. (Color online) Relation between gel melting temperature ( $T_m^g$ ) and sPS with different molecular weight as a function of chloroform volume fraction  $X_{\text{chloro}}$ : (a), various concentration  $C$ ; (b), constant concentration  $C = 5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ .

ルの  $T_m^g$  と同様の挙動であった。また、 $X_{\text{chloro}}$  が一定ならば、分子量に関係なく  $T_m^g$  はほぼ同程度の値を示した。これは、結晶性の高い直鎖高密度ポリエチレン (LHDPE) ゲル<sup>18)</sup> と同様であった。つまり、分子量の依存性は小さいと考えられる。次に、混合溶媒組成変化について見ると、 $X_{\text{chloro}}$  が増加するにつれ、 $T_m^g$  は徐々に低下する傾向を示した。一般に、溶解力が強く働く系では  $T_m^g$  は低くなることから、混合溶媒中のクロロホルムの含有量が多くなると、sPS に対する溶解力が強くなったと考えられる。また、(b) の濃度を一定としたときの  $T_m^g$  挙動は、 $X_{\text{chloro}}$  が増加すると、単調に減少していることがわかる。この  $T_m^g$  の挙動は、PVA/ジメチルスルホキシド (DMSO)-水系ゲル<sup>17)</sup> や PVdF/ $\gamma$ -ブチロラクトン-シクロヘキサノン系ゲル<sup>19)</sup> の混合溶媒組成とは異なるものである。PVA/DMSO-水系の  $T_m^g$  挙動は、DMSO の割合が増加するにつれ増大し、DMSO の割合が 60 vol% で最大値を示し、上に凸となるような、いわゆる cononsolvency 現象が見られた。また、PVdF/ $\gamma$ -ブチロラクトン-シクロヘキサノン混合溶媒系では、シクロヘキサノンの組成が 25 vol% で最低値を示し、下に凸となるような、いわゆる cosolvency 現象が見られた。このような現象は、ポリ (N-イソプロピルアクリルアミ) (PNIPAm)/アルコール-水系でよく知られた現象である<sup>20)</sup>。つまり、これらのポリマーは、溶媒どうしの相互作用の大きさによって、ポリマーに対して貧溶媒的、または、良溶媒的に振舞う現象が起これと考えられる。これに対し、sPS/クロロホルム-トルエン系では、このような現象は見られなかった。これは、トルエンとクロロホルムは比較的極性の低い溶媒であるため、アルコールと水や DMSO と水の混合溶媒に見られる溶媒和 (水素結合) は起こらず、それぞれの溶媒の溶解力の大きさ、つまり、溶媒量のみが  $T_m^g$  に依存したと考えられる。その結果、 $X_{\text{chloro}}$  が増大すると  $T_m^g$  は単調に低下したと考えられる。また、 $T_m^g$  が  $X_{\text{chloro}}$  によって低下することから、ゲルの網目構造に由来する架橋点の大きさも単調に変化すると考えられる。そこで、Tanaka-Stockmayer の理論式<sup>21)</sup> (TS 理論式) より架橋点の大きさを見積もった。

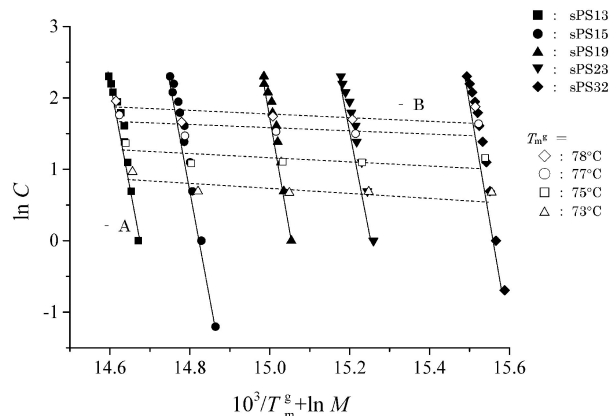
### 3.2 架橋点の大きさと混合溶媒組成の関係

Figure 2 に示した  $T_m^g$  の測定結果から、式 (1) の TS 理論より架橋長  $\zeta$  と多重度  $\rho$  を算出した。

$$\ln C = \zeta \frac{\Delta h_0}{k_B T_m^g} - \frac{1}{\rho - 1} \ln M + \text{const.} \quad (1)$$

ここで、 $\zeta$  は sPS 鎖中での架橋点を形成するモノマー単位数 (架橋長)、 $\rho$  は架橋点に入る分子鎖数 (多重度)、 $C$  はポリマー濃度 (g/100 cm<sup>3</sup>)、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\Delta h_0$  は結合エンタルピー (kcal/mol)、 $M$  は分子量である。

TS 理論から、架橋長  $\zeta$  と多重度  $\rho$  を求めるためには、



**Figure 3.** TS plots of sPS gel. The junction length  $\zeta$  and multiplicity  $\rho$  were estimated by constant molecular weight lines (solid line) and constant temperature lines (broken line).

$10^3/T_m^g + \ln M$  を  $\ln C$  に対して TS プロットをしなければならぬ。Figure 3 に  $X_{\text{chloro}}=80$  vol% とし、sPS のゲル融点を代入して求めた TS プロットを示した。分子量を一定として温度 ( $T_m^g$ ) を変化させたときのプロットの傾き A (実線直線) から架橋長  $\zeta$  が、温度 ( $T_m^g$ ) を一定として分子量を変化させたときの傾き B (破線直線) より多重度  $\rho$  が求まる。この図から、いずれの直線の傾きも良い直線関係が成立していることがわかる。これは、TS 理論より架橋長  $\zeta$  と多重度  $\rho$  の推算が可能であることを意味する。本実験では分子量を変化させて  $T_m^g$  を測定しているので、架橋長  $\zeta$  のみならず多重度  $\rho$  の推算も可能である。この図の実線直線 A の傾きを式 (2) に代入することにより分子量に対する架橋長  $\zeta$  の値が、また、破線直線 B の傾きを式 (3) に代入すると、温度に対する多重度  $\rho$  の値が求まる。

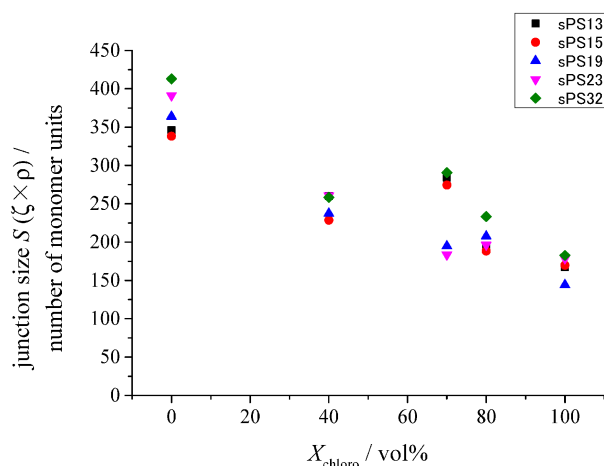
$$\zeta = -\frac{10^3 k_B}{|(\Delta h_0)|} \times A = -\frac{10^3 R}{|(\Delta h_0)_{\text{mol}}|} \times A \quad (2)$$

$$\rho = \frac{B - 1}{B} \quad (3)$$

ここで、 $(\Delta h_0)_{\text{mol}}$  はスチレン単位の 1 mol 当たりの結合エンタルピーで、2.0 kcal mol<sup>-1</sup> を用いた<sup>22)</sup>。

TS 理論より架橋長  $\zeta$  と多重度  $\rho$  を求め、架橋点サイズ  $S$  ( $\zeta \times \rho$  = モノマー数) を検討した。その結果を Figure 4 に示した。この図を見ると、 $X_{\text{chloro}}=0$  vol% のトルエン系で生成したゲルは、架橋点サイズ  $S$  (モノマー数が 320~450 個) が大きく、 $X_{\text{chloro}}$  の割合が増加すると、全体的に減少する傾向が見られる。この傾向は、溶解力の差に起因していると考えられる。すでに筆者らは、PVA/DMSO-水系で、PVA に対する溶解性を Flory-Huggins の相互作用パラメーター  $\chi_{12}$  で議論し、 $\chi_{12}$  が大きくなる組成で架橋点サイズ  $S$  は増大し、小さくなる組

成で減少することを報告した<sup>17)</sup>。このことから、sPS/トルエン-クロロホルム系では、クロロホルムがsPSに対して良溶媒的に振舞うため、またFigure 2の結果からわかるように、クロロホルム含有量が多くなると $T_m^g$ は低下することから、溶解力が架橋点サイズ $S$ に影響を及ぼしていると考えられる。つまり、 $X_{\text{chloro}}$ が増加すると高分子-溶媒間の相互作用が大きくなり、その結果、架橋点サイズ $S$ は小さくなったと考えられる。また、 $X_{\text{chloro}}$ が増加しても $T_m^g$ と架橋点サイズ $S$ が単調に減少したことから、溶媒どうしの相互作用は低いと考えられる。次に、 $X_{\text{chloro}}$ の混合溶媒組成がコンホメーション形成に影響を与えているのか調べるために、*in situ* 時分割

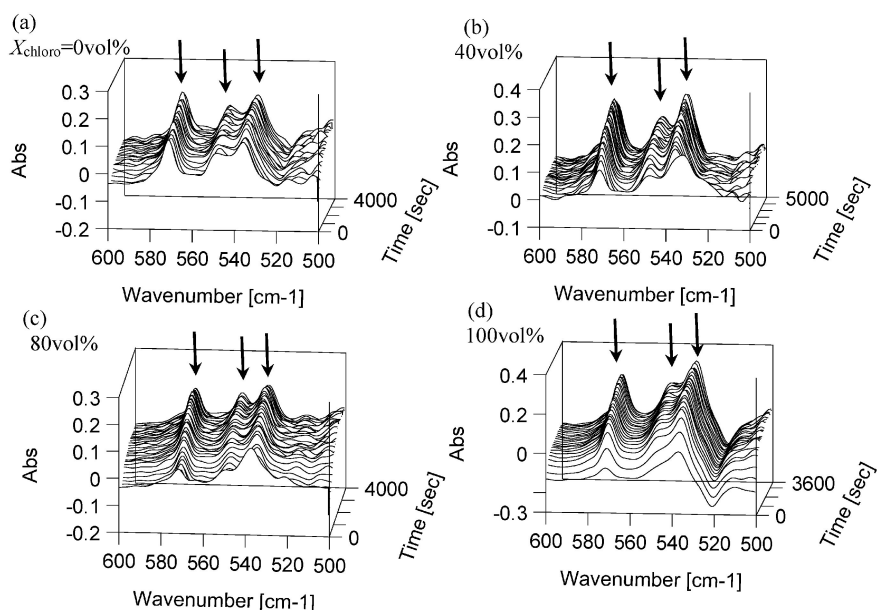


**Figure 4.** (Color online) Junction size  $S$  of sPS with different molecular weight as a function of chloroform volume fraction ( $X_{\text{chloro}}$ ).

FT-IR-ATR法によりコンホメーションおよびゲル化過程を追跡した。

### 3.3 *in situ* 時分割FT-IR スペクトルとゲル化時間

sPS/トルエン-クロロホルム混合溶媒中でのゲル化過程を、*in situ* 時分割FT-IR ATR法で追跡を行った。時分割は10秒間隔である。一例として、sPS13の結果をFigure 5に示した。(a)は $X_{\text{chloro}}=0$  vol%, (b)は40 vol%, (c)は80 vol%, (d)は100 vol%である。まず、 $X_{\text{chloro}}=0$  vol%のスペクトルを見ると、測定開始後すぐに $572\text{ cm}^{-1}$ ,  $549\text{ cm}^{-1}$ ,  $536\text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークが現れた。その後、時間が経過しても吸収ピークはほとんど増大しなかった。これに対し、 $X_{\text{chloro}}=100$  vol%では、 $572\text{ cm}^{-1}$ ,  $549\text{ cm}^{-1}$ ,  $536\text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークが現れ、時間経過とともに徐々に増大した。また、 $X_{\text{chloro}}$ が増加すると、クロロホルム系と同様に、時間経過に伴い吸収ピークは徐々に増大する傾向を示した。つまり、混合溶媒組成によって、吸収ピークの時間依存性が数分のオーダーで見られた。このことは、sPSに対して貧溶媒的に振舞うトルエンの割合が多いと、sPS鎖は規則的なコンホメーションを素早く形成し、また逆に、良溶媒的に振舞うクロロホルムの割合が多いとゆっくり形成すると言える。つまり、吸収ピークの時間依存性は溶解力の差に起因すると考えられる。しかしながら、混合溶媒組成を変化させても、いずれの吸収ピークは変化せず、溶媒依存性は見られなかった。Kobayashiら<sup>6)</sup>、Tashiroら<sup>23)</sup>によると、これらの吸収ピークは、規則的なコンホメーション形成に由来するピークであることを報告している。また、sPSの規則的なコンホメーションは大き



**Figure 5.** FT-IR spectra of sPS13 as a function of chloroform volume fraction ( $X_{\text{chloro}}$ ). The  $X_{\text{chloro}}$  are (a) 0 vol%, (b) 40 vol%, (c) 80 vol%, and (d) 100 vol%.

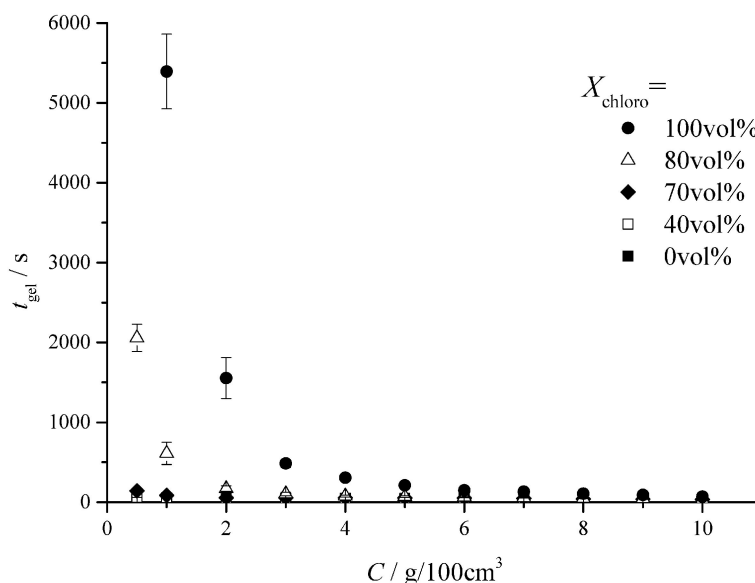


Figure 6. Relation between gelation time ( $t_{\text{gel}}$ ) and sPS32 concentrations ( $C$ ) as a function of chloroform volume fraction ( $X_{\text{chloro}}$ ).

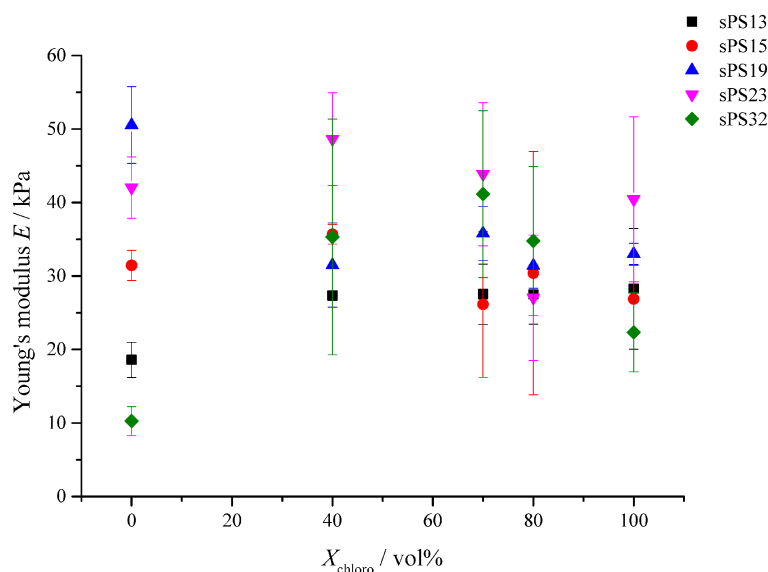
く分けて, all T と  $T_2G_2$  の二種類が存在することが知られている<sup>4)~10),23)~25)</sup>. Figure 5 の  $572\text{ cm}^{-1}$ ,  $549\text{ cm}^{-1}$ ,  $536\text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークは,  $T_2G_2$  のコンホメーション形成に由来するものである. このことから, 混合溶媒組成を変化させても, sPS 鎖は  $T_2G_2$  のコンホメーションを形成しながらゲル化すると考えられる. また, 分子量が変化しても  $T_2G_2$  のコンホメーションは変化しなかった.

次に,  $T_2G_2$  のコンホメーション形成の時間依存性が見られたことから, ゲル化時間 ( $t_{\text{gel}}$ ) も大きく変化すると予想できる. そこで, sPS/混合溶媒組成の  $t_{\text{gel}}$  を試験管傾斜法で測定した. その結果を Figure 6 に示した. 一例として, sPS32 を混合溶媒中で完全に溶解させた後,  $10^\circ\text{C}$  のメタノール槽に急冷し, その時刻からゲルするまでの時間を試験管傾斜法によって測定した結果である. Figure 6 を見ると,  $X_{\text{chloro}}=100\text{ vol}\%$  および  $80\text{ vol}\%$  で,  $t_{\text{gel}}$  は sPS 濃度が増加すると指数関数的に減少することがわかる. これに対し,  $X_{\text{chloro}}=70\text{ vol}\%$  以下では, sPS 濃度が増加してもほぼ同時刻でゲル化していることがわかる. この結果は, 先に示した Figure 5 の FT-IR の結果を支持するものである. つまり, 混合溶媒組成によって  $T_2G_2$  のコンホメーションがゆっくり形成される系では, 言い換えると, 高分子-溶媒間の相互作用が強くなる系では, 結晶化およびゲル化がゆっくり起こると考えられる. これらのことから, いずれの混合溶媒中においても sPS 鎖は, 熱溶液中でランダムコイルであったものが, 冷却にともない  $T_2G_2$  のコンホメーションを形成して結晶化し, ゲル化すると考えられる.

### 3.4 sPS ゲルの力学強度とモルホロジー

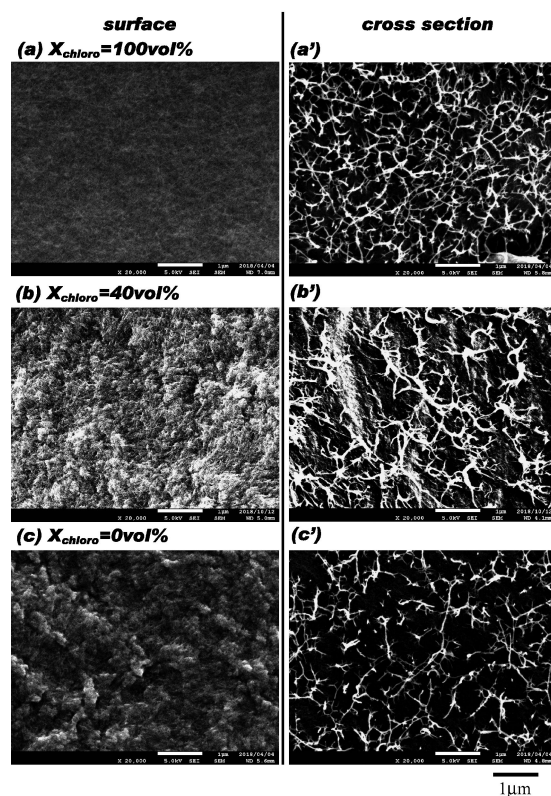
sPS/混合溶媒系ゲルは, いずれの組成においても  $T_2G_2$  のコンホメーションを形成してゲル化することが明らかとなった. また, sPS に対して比較的良好溶媒として振舞うクロロホルムが増加すると, 架橋点サイズ  $S$  は減少し, さらに,  $T_m^g$  も低下することから, ゲルの力学強度も混合溶媒組成によって変化すると考えられる. そこで, 圧縮試験の S-S カーブよりヤング率  $E$  を算出し, その結果を Figure 7 に示した. Figure 7 を見ると, いずれの混合溶媒組成でも  $E$  は  $10\sim 50\text{ kPa}$  程度の値を示し, さらに,  $X_{\text{chloro}}$  が増加しても,  $E$  は減少または増加することはなく不規則な挙動を示した. これまで筆者らは, 架橋点サイズ  $S$  と  $E$  の関係について検討し, 架橋点サイズ  $S$  が増大すると  $E$  も増大し, 逆に, 架橋点サイズ  $S$  が減少すると  $E$  も減少することから, 架橋点サイズ  $S$  と  $E$  の大きさは相関性があることを報告してきた<sup>1),17),26)</sup>. しかしながら, sPS/トルエン-クロロホルム混合溶媒系ゲルでは, 架橋点サイズ  $S$  と  $E$  の相関性は見られなかった. これは, 生成したゲルのモルホロジーが  $X_{\text{chloro}}$  によって変化したのではないかと考えられる. Mochizuki ら<sup>12)</sup> は, 芳香性の溶媒を用いてゲルを作製し, そのモルホロジーは, 用いるゲル化溶媒によって繊維状やラメラ状, 非ラメラ球晶構造を示すことを報告している. また, 圧縮試験を行ったとき, トルエンが多い領域で溶媒を系外に分離する, いわゆる離水現象が見られた. このことからゲルのモルホロジーが変化していると考えられる. そこで, 混合溶媒中で生成した sPS ゲルを真空乾燥させ, FE-SEM により観察を行った. その結果を Figure 8 に示した. (a) は  $X_{\text{chloro}}=100\text{ vol}\%$ , (b) は





**Figure 7.** (Color online) Relation between Young's modulus  $E$  and sPS with different molecular weight as a function of chloroform volume fraction ( $X_{\text{chloro}}$ ).

40 vol%, (c) は 0 vol% である。全体的な傾向として、混合溶媒組成によって凹凸の違いは見られるものの、いずれの組成で生成したゲルは繊維状の構造を形成していることがわかる。また、Figure 8 の (a')(b')(c') の断面の SEM 像を見ても、繊維状の構造がからみ合っていることがわかる。この繊維状の構造は、Malik ら<sup>27)</sup> が報告した sPS/ビフェニルおよびベンゾフェノンでのモルホロジーと同様な結果であった。また、Itagaki ら<sup>28)</sup> が報告した sPS/クロロホルムゲルのモルホロジーとも一致する。このことから、 $X_{\text{chloro}}$  が変化してもラメラ状構造や非ラメラ球晶構造などへのモルホロジーの大きな変化は見られなかった。さらに、(a) の表面はスムーズであるのに対し、(b), (c) の表面は凹凸していることがわかる。Figure 8 の断面を見ると、繊維状と繊維状の間に隙間があることがわかる。この隙間が力学強度に影響を与えていると考えられる。 $X_{\text{chloro}}$  が増加すると、繊維状の隙間は小さくなる傾向が見られる。これは、トルエンが多い領域で、結晶化が素早く起こり、繊維状構造に sPS 鎖が多く取り込まれ、その結果、繊維状構造の隙間が大きくなったと考えられる。また、繊維状構造の隙間が大きくなったことから、乾燥する際、繊維状構造どうしの凝集が起こり、そのため、表面の凹凸が現れたと考えられる。また、ゲル状態では繊維状構造も膨潤して隙間は小さくなると考えられるが、トルエンが多い領域では、この隙間に溶媒を閉じ込めたため、圧縮時に溶媒が離水したと考えられる。さらに、この繊維状構造の隙間の溶媒が緩衝材として働き、その結果、架橋点サイズ  $S$  と  $E$  の相関性が見られなかったと考えられる。これらのことから、マクロなゲル構造を推測すると、トルエンが多い



**Figure 8.** FE-SEM photographs of desiccated sPS gels as a function of chloroform volume fraction ( $X_{\text{chloro}}$ ). The  $X_{\text{chloro}}$  are (a) (a') 100 vol%, (b) (b') 40 vol%, and (c) (c') 0 vol%.

領域では、LHDPE ゲル<sup>29)</sup> または分子量の低い PVdF ゲル<sup>30)</sup> と同様に、高分子鎖どうしの相互作用が強く働き、結晶部分が多く生成するため、繊維状と繊維状の間

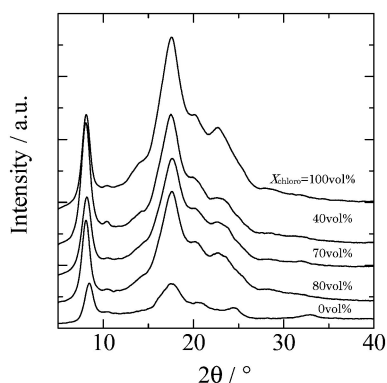


Figure 9. WAXD patterns of desiccated sPS gels in the mixed solvent.

に隙間が形成され、この隙間に溶媒を取り込むことでゲルを形成しているのではないかと考えられる。これに対し、クロロホルムが多くなると、アモルファス部分が多く生成するのではないかと考えられる。そこで結晶化度を、各混合溶媒組成で生成したsPSゲルを乾燥させてWAXD測定より検討した。sPSゲルは、包接している溶媒を除去、あるいは、置換すると結晶構造が変化するというわれている。sPS/混合溶媒ゲルを乾燥すると、揮発性の高いクロロホルムが先に除去され、その後、トルエンが新たに包接される可能性がある。しかしながら、Yoshioka ら<sup>31)</sup>の報告によると、sPS/トルエンゲルをクロロホルムに浸漬させると、さらにはその逆でも、コンホメーションは $T_2G_2$ と変化せず、溶媒を包接した $\delta$ 型であることを述べている。また、アセトンなどで溶媒を除去すると $\delta e$ 型へ変化する。さらに、溶媒を包接した $\delta$ 型のsPSを加熱すると、 $150^\circ\text{C}$ 以上で $\gamma$ 型の構造へ変化する。いずれの結晶構造も $T_2G_2$ のコンホメーションである。これらのことから、混合溶媒中で作製したゲルを真空乾燥させても、コンホメーション変化を伴う結晶構造( $\alpha$ や $\beta$ 型)の変化はないと考えられる。そこで、生成したsPS/混合溶媒ゲルを真空乾燥させてWAXD測定を行った。その結果をFigure 9に示した。全体的な傾向としてWAXDパターンは、いずれの混合溶媒組成で変化することはなかった。また、このWAXDパターンは、 $\delta$ 結晶型( $T_2G_2$ コンホメーション)から溶媒が除かれたdisorder型の $\delta e$ 結晶型ではないかと考えられる<sup>32)~34)</sup>。このことから、結晶型を予測すると、混合溶媒中で生成したsPSゲルは、 $T_2G_2$ のコンホメーションを形成しながら、 $\delta$ 型の結晶構造を形成していると思われるが、詳細は混合溶媒中でのWAXD測定を行う必要がある。さらに、どの溶媒を選択的に包接しているのか現在のところ不明であり、今後の検討課題である。

次に $X_{\text{chloro}}$ について見ると、 $X_{\text{chloro}}$ が増加すると、回折強度がブロード化する傾向を示した。つまり、 $X_{\text{chloro}}$

が増加すると、非晶由来のブロードな成分が多くなり、結晶化度が低下したことを意味している。このことから、トルエンが多い領域では、結晶部分が多く生成していると考えられる。また、先に示したモルホロジーの結果を支持するものである。さらに、 $X_{\text{chloro}}$ が減少すると架橋点サイズ $S$ は増大し、結晶部分が大きく、または、多く生成していると考えられる。

#### 4 結 論

sPSをトルエンとクロロホルムの混合溶媒組成を系統的に変化させてゲルを作製し、sPSゲルの架橋点サイズ $S$ ( $\xi \times \rho$ )、コンホメーション形成、ゲル融点( $T_m^g$ )、モルホロジー、結晶構造を検討し、以下のことが明らかとなった。

(1) sPSをトルエン-クロロホルム混合溶媒( $X_{\text{chloro}}$ )中でゲルを作製し、架橋点サイズ $S$ ( $\xi \times \rho$ )を検討したところ、 $X_{\text{chloro}}$ が増加するにつれ架橋点サイズ $S$ は減少し、さらに、ゲル化時間 $t_{\text{gel}}$ が長くなることがわかった。これは、sPSに対する溶解力の差によって、ゲルを形成する架橋点サイズ $S$ がゆっくり、さらには、小さく形成されたため、ゲル化時間が長くなったと考えられる。

(2) sPSゲルのコンホメーションは、いずれの混合溶媒組成においても $T_2G_2$ のコンホメーションを形成し、そのマクロなゲル構造は、FE-SEM観察より、繊維状の構造のからみ合いによりゲルを形成していると考えられる。また、ヤング率 $E$ を圧縮試験より求めたところ、架橋点サイズ $S$ との相関性は見られなかった。これは、 $X_{\text{chloro}}$ が低い領域、つまり、トルエンが多い領域では、結晶部分が大きく、また、多く生成して繊維状構造を形成し、その繊維状構造に多くのsPS鎖が取り込まれたと考えられる。この繊維状構造の間に隙間ができ、その結果、この隙間に溶媒が入り込み、溶媒が緩衝材として働いたため、ヤング率 $E$ と架橋点サイズ $S$ の相関性が見られなかったと考えられる。

#### 文 献

- 1) M. Okabe, M. Iida, K. Atsumi, R. Wada, and H. Shimizu, *Kobunshi Ronbunshu*, **65**, 647 (2008).
- 2) M. Kobayashi, T. Nakaoki, and N. Ishihara, *Macromolecules*, **23**, 78 (1990).
- 3) C. Daniel, A. Menelle, A. Brulet, and J. M. Guenet, *Macromol. Symp.*, **114**, 159 (1997).
- 4) Y. Chatani, Y. Shimeno, T. Ijitsu, and T. Yukinari, *Polymer*, **34**, 1625 (1993).
- 5) A. Immirzi, F. De Candia, P. Iannelli, A. Zaambelli, and V. Vittoria, *Macromol. Rapid Commun.*, **9**, 761 (1988).
- 6) M. Kobayashi, T. Nakaoki, and N. Ishihara, *Macromolecules*, **22**, 4377 (1989).
- 7) C. De Rosa, *Macromolecules*, **29**, 8460 (1996).



- 8) G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. De Rosa, V. Petraccone, and P. Corradini, *Macromolecules*, **23**, 1539 (1990).
- 9) P. Rizzo, C. Daniel, A. De Girolamo Del Mauro, and G. Guerra, *Chem. Mater.*, **19**, 3864 (2007).
- 10) P. Rizzo, C. D'Aniello, A. De Girolamo Del Mauro, and G. Guerra, *Macromolecules*, **40**, 9470 (2007).
- 11) E. B. Gowd, N. Shibayama, and K. Tashiro, *Macromolecules*, **39**, 8412 (2006).
- 12) J. Mochizuki, T. Tokami, S. Kusuki, T. Sano, and H. Itagaki, *Macromol. Chem. Phys.*, **214**, 1912 (2013).
- 13) M. Tazaki, R. Wada, M. Okabe, and T. Homma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1517 (1997).
- 14) M. Okabe, M. Isayama, and H. Matsuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4735 (1985).
- 15) M. Okabe and H. Matsuda, *Kobunshi Ronbunshu*, **42**, 397 (1985).
- 16) Y. Takigawa, H. Ohsato, S. Mihirogi, R. Wada, M. Imaizumi, H. Shimizu, and M. Okabe, *Kobunshi Ronbunshu*, **61**, 184 (2004).
- 17) H. Shimizu, R. Wada, and M. Okabe, *Kobunshi Ronbunshu*, **66**, 349 (2009).
- 18) 三井和博, 藤山幸子, 岡部 勝, 松田英臣, 日本化学会誌, **1991**, 153 (1991).
- 19) 和田理征, 佐藤裕一, 田崎美智子, 岡部 勝, 日本化学会誌, **1999**, 253 (1999).
- 20) F. Tanaka, T. Koga, and F. M. Winnik, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 028302 (2008).
- 21) F. Tanaka and W. H. Stockmayer, *Macromolecules*, **27**, 3943 (1994).
- 22) L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers, 2nd ed., Vol.1 Equilibrium Concepts", Cambridge University Press, UK (2002), p. 240.
- 23) K. Tashiro, Y. Ueno, A. Yoshioka, and M. Kobayashi, *Macromolecules*, **34**, 310 (2001).
- 24) Y. Chatani, Y. Shimane, Y. Inoue, T. Inagaki, T. Ishioka, T. Ijitsu, and T. Yukinari, *Polymer*, **33**, 488 (1992).
- 25) A. Yoshioka and K. Tashiro, *Macromolecules*, **36**, 3001 (2003).
- 26) R. Wada, H. Shimizu, and M. Okabe, *Kobunshi Ronbunshu*, **69**, 623 (2012).
- 27) S. Malik, C. Rochas, and J. M. Guenet, *Macromolecules*, **39**, 1000 (2006).
- 28) H. Itagaki and J. Mochizuki, *Macromolecules*, **38**, 9625 (2005).
- 29) M. Okabe, K. Mitsui, and H. Matsuda, *Kobunshi Ronbunshu*, **46**, 681 (1989).
- 30) 佐藤裕一, 和田理征, 田崎美智子, 岡部 勝, 日本化学会誌, **1998**, 481 (1998).
- 31) A. Yoshioka and K. Tashiro, *Macromolecules*, **36**, 3593 (2003).
- 32) C. De Rosa, C. Guerra, V. Petraccone, and B. Pirozzi, *Macromolecules*, **30**, 4147 (1997).
- 33) L. Guadagno, P. Baldi, V. Vitoria, and G. Guerra, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2671 (1998).
- 34) P. Rizzo, G. Ianniello, A. R. Albunia, M. R. Acocella, and G. Guerr, *J. Solution Chem.*, **43**, 158 (2014).

## [Original Papers]

**Characterization of Syndiotactic Polystyrene Physical Gels Formed in Toluene/Chloroform Mixed Solvents**Risei WADA<sup>\*1</sup>, Ryoichi YOSHIDA<sup>\*2</sup>, Kazumasa SUZUKI<sup>\*1</sup>, Hidenobu SHIMIZU<sup>\*1,\*2</sup>, and Masaru OKABE<sup>\*1,\*2</sup><sup>\*1</sup>Department of Applied Bioscience, Kanagawa Institute of Technology (1030 Shimo-ogino, Atsugi, Kanagawa 243-0292, Japan)<sup>\*2</sup>Department of Applied Chemistry and Bioscience, Graduate School of Engineering, Kanagawa Institute of Technology (1030 Shimo-ogino, Atsugi, Kanagawa 243-0292, Japan)

A syndiotactic-rich polystyrene (sPS) in a mixed solvent of toluene and chloroform converted to a thermoreversible gel from its semi-dilute solution. According to measurements of gel-melting temperatures, toluene behaved as a relatively poor solvent for sPS, while chloroform was a relatively good solvent. The critical gelation concentration  $C^*$ , *i.e.*, the minimum concentration for gel formation became higher with increasing the volume fraction of chloroform  $X_{\text{chloro}}$ . In order to characterize the sPS physical gel formed in a mixed solvent, the junction length  $\zeta$  and  $\rho$  sequence were estimated as a function of the volume fraction  $X_{\text{chloro}}$  using the thermodynamic theory derived by Tanaka and Stockmayer. The theory suggested that the junction size  $S$  ( $\zeta \times \rho$ ) was *ca.* 320–450 for sPS/toluene gel, 150–200 for sPS/chloroform gel, and the junction size  $S$  decreased with increasing  $X_{\text{chloro}}$ . In other words, the junction size  $S$  became larger when a gel was formed in a poor solvent. FT-IR spectral data suggest that sPS chain adopted the  $T_2G_2$  conformation in the mixed solvents of toluene and chloroform, and then gelation occurred. FE-SEM images show a fibrillar morphology of the sPS gel.

KEY WORDS Syndiotactic Polystyrene / Toluene-Chloroform Mixed Solvent /  $T_2G_2$  Conformation / Tanaka-Stockmayer Theory / Junction Size /

(Received January 17, 2019; Accepted March 20, 2019; Advance Publication May 24, 2019)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **76**, 267–275 (2019)]

©2019, The Society of Polymer Science, Japan