

# マルチブロック共重合体の非線形レオロジーと流動下での構造変化

(京大化研) 松宮由実、渡辺宏

## 【はじめに】

ブロック共重合体のレオロジー挙動は、ミクロ相分離構造のみならずブロック鎖の形態にも強く影響される。近年、我々はブタジエン(B)-スチレン(S)ジブロック共重合体と、そのダイマーである BSB トリブロック共重合体のジブチルフタレート(DBP)溶液について非線形レオロジー挙動と構造の関係を検討した<sup>1</sup>。DBP は S 選択溶媒であり、いずれの系でも球状の B ドメインが bcc 格子状に配列した構造をとるが、S ブロックは、BS 系の場合はテール、BSB 系の場合はループとブリッジの形態をとる。このため、平衡状態での両者の挙動は同じであったが、非平衡状態での挙動は異なった。すなわち、いずれの系も平衡状態で弾性を示し、流動印加により構造が破壊されて系は弾性を失うが、構造破壊の程度は流動速度と濃度揺らぎの速さが同程度のときに最大となった。流動印加後の系の弾性の回復挙動は両者で異なり、系の弾性の完全回復に要する時間  $t_{\text{recovery}}$  は、BS 系の場合、構造破壊の程度に比例して長くなったが、BSB 系の  $t_{\text{recovery}}$  は、構造破壊の程度によらずほぼ一定となった。このことは、ループ・ブリッジ転化の際の B/S ブロックの過渡的混合過程が律速であることを示唆する。

以上の結果を踏まえ、本研究では、各ブロック鎖分子量(比)がほぼ一定である BS ジブロック、BSB トリブロック、BSBSB ペンタブロックおよび BSBSBSB ヘプタブロック共重合体を合成し、それぞれの DBP 溶液について非線形レオロジー挙動と流動下での構造変化について検討した。

## 【実験】

合成した(BS)<sub>n</sub> マルチブロック共重合体の各ブロック鎖の分子量を表 1 に示す。これらの(BS)<sub>n</sub> マルチブロック共重合体の DBP 溶液を調製し(重量濃度  $C/\text{wt}\% = 24.0$ (ジブロック),  $25.0$ (トリブロック),  $22.0$ (ペンタブロック),  $22.5$ (ヘプタブロック)),  $25^\circ\text{C}$  においてレオロジー測定および小角中性子散乱 (SANS) 測定を行った。

Table 1. Characteristics of block copolymer samples.

	BS	BSB	BSBSB	BSBSBSB
$10^{-3}M_B$ (B)	15.5	15.5	15.5	15.5
$10^{-3}M_S$ (S)	80.6	161.2	160.8	160.8
$10^{-3}M_B$ (B)	-----	15.5	30.8	31.5
$10^{-3}M_S$ (S)	-----	-----	160.8	156.0
$10^{-3}M_B$ (B)	-----	-----	15.5	31.5
$10^{-3}M_S$ (S)	-----	-----	-----	160.8
$10^{-3}M_B$ (B)	-----	-----	-----	15.5

## 【結果と考察】

静置状態での小角中性子散乱測定の結果から、いずれの(BS)<sub>n</sub>/DBP 系も球状の B ドメインが bcc 格子上に配列したミクロ相分離構造をとることが確認された。これに対応して、いずれの系の貯蔵合成率  $G'$  も低周波数域で平坦部を示し、平衡状態では固体的挙動を示す(図 1)。

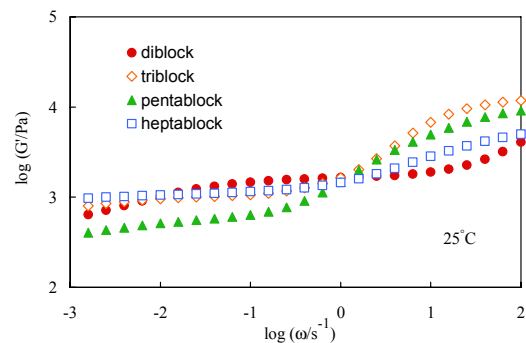


Fig.1 Linear viscoelastic moduli measured for DBP solutions of (BS)<sub>n</sub> copolymers well equilibrated at  $25^\circ\text{C}$ .

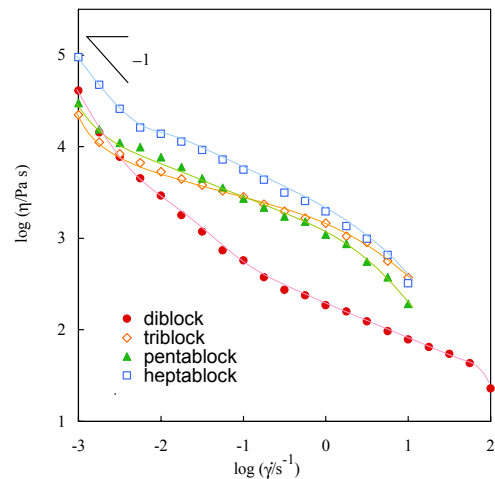
(BS)n/DBP 系の定常流粘度測定の結果を図 2 に示す。いずれの系も低流動速度( $\dot{\gamma}$ )域では塑性流動挙動 ( $\eta \propto \dot{\gamma}^{-1}$ ) を示すが、 $\dot{\gamma}$ の増加に伴い、粘度  $\eta$  の $\dot{\gamma}$ 依存性は弱くなる。ジブロック系は他の 3 つの系と比べて塑性流動域が広くかつ粘度が低いこと、分子量の違いにもかかわらず他の 3 つの系の粘度はほぼ同じであることから、流動の機構がジブロック系とその他のマルチブロック系で異なることが示唆される。すなわち、ジブロック系には球状 B ドメインを繋ぐブリッジ S 鎖がないため、流動の際に B ブロック鎖の引き抜きが起こらないが、他のマルチブロック系はブリッジ S 鎖の存在のために B ブロック鎖の引抜きが起こると考えられる。このような流動下での構造変化を観測するため、静置状態および定常流動下で SANS 測定を行った。

図 3 はペンタブロック系の定常流動下での SANS プロファイルを示す。流動下 ( $\dot{\gamma}/s^{-1} = 0.01, 0.1$ ) のプロファイルは静置状態のそれ(図中  $\dot{\gamma} = 0$ )と比較してブロードになり、格子構造が崩壊していることが示唆される。しかし、流動速度が増加する ( $\dot{\gamma}/s^{-1} = 1, 10$ ) と、静置状態のプロファイルに近い形状となる。このことは、格子構造はある流動速度  $\dot{\gamma}_c$  で最も崩壊することを示す。他の(BS)n/DBP 系も同様の挙動を示し、また各系での  $\dot{\gamma}_c$  はそれぞれの濃度揺らぎの周波数 $\omega_f$ に近いことも確認できた。

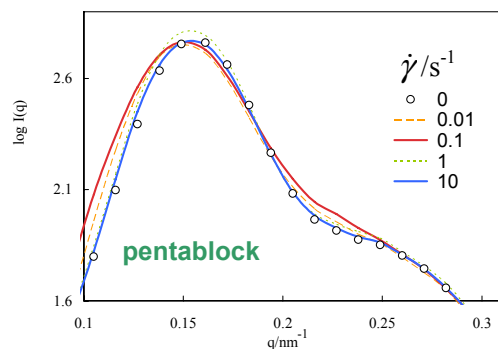
次に、(BS)n/DBP 系に対し、流動( $\dot{\gamma}_{pre}$ )印加後に  $G'(\omega = 0.01)$ の経時変化を測定した。 $G'(\omega = 0.01)$ は時間の経過に伴って増加した。各系において、 $G'(\omega = 0.01)$ が平衡状態の値に回復したとき、その時間を  $t_r^\infty$ とした。図 4 は、 $t_r^\infty$ の  $\dot{\gamma}_{pre}$  依存性を示す。ジブロック系では、格子構造が最も崩壊している  $\dot{\gamma}_{pre} = \dot{\gamma}_c$  のときに  $t_r^\infty$ が最長となるが、他の 3 つの系では  $t_r^\infty$  は  $\dot{\gamma}_{pre}$  に依存しないこと、ブロック数が増えるに従い  $t_r^\infty$ も長くなることがわかる。このことは、弾性の完全回復には S ブリッジ鎖の再架橋が必要であり、この時の B/S 混合過程が律速段階となることを示す。

#### 【参考文献】

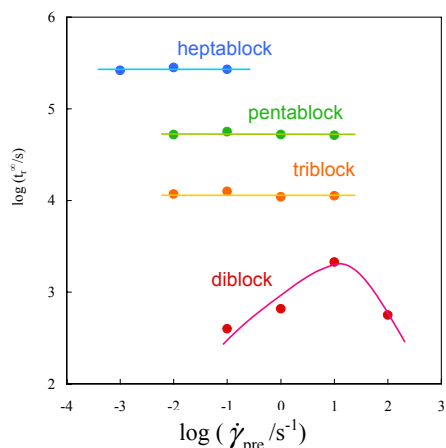
( 1 ) Watanabe et al., *Macromolecules* **2001**, *34*, 6742; Tan et al., *Macromolecules* **2003**, *36*, 2886.



**Fig.2** Steady state viscosity of DBP solutions of (BS)n copolymers at 25°C. The curves are guide for eye.



**Fig.3** SANS profiles of DBP solution of pentablock copolymer with  $C = 22.0wt\%$  measured under steady shear at 25°C (curves). The circles indicate the profile at equilibrium ( $\dot{\gamma} = 0$ ).



**Fig.4** The time  $t_r^\infty$  required for full recovery of the equilibrium elasticity of DBP solutions of (BS)n copolymers pre-sheared at 25°C. This  $t_r^\infty$  is double-logarithmically plotted against the pre-shear rate.