

高分子ブレンドにおける分子間相互作用とダイナミクス

大阪大学理学研究科 浦川理, 生田博義, 四方俊幸

【はじめに】 相溶する高分子ブレンドには、分子間に特異な相互作用(双極子間相互作用や水素結合等)が作用している場合が多い。我々は、種々の相互作用の中でも特に水素結合に着目し、それが高分子ブレンドの相溶性やダイナミクスに及ぼす影響を、様々な角度から検討している。

本発表では、水素結合性高分子ブレンドのモデル系として、ポリ酢酸ビニル(PVAc)に様々な割合で水酸基を導入したランダム共重合体P(VAc-VOH)と、ポリエチレンオキシド(PEO)の組み合わせについて検討した結果を報告する。この系は広い組成および温度範囲で相溶し、P(VAc-VOH)の共重合組成すなわち水酸基含率 f_{OH} を変化させることで、分子間水素結合の割合を変化できるため、系統的に相溶性や分子運動特性に及ぼす水素結合の効果を検討できると考えた。具体的にはこのブレンド系の均一混合状態において小角中性子散乱測定(東京大学物性研SANS-U)と動的粘弾性測定を行い、濃度ゆらぎや相互作用パラメータ、および流動領域における分子運動特性を水酸基含率 $f_{OH}(=0, 0.10, 0.18, 0.28, 0.35)$ の5種類の関数として定量的に評価した。

【結果と考察】 **中性子散乱** 結果の一例として、Fig.1に $f_{OH}=0.10$ のP(VAc-VOH10)(コード名の数字は水酸基含率/%を表す)と重水素化ポリエチレンオキシドdPEOの80:20ブレンドに関する、散乱強度 $S(q)$ の散乱ベクトル q 依存性を示す。図中の実線は、乱雑位相近似(RPA)理論(詳細は省略)によりデータをフィットした結果である。すべてのデータについて検討した結果、RPA理論は $f_{OH}=0 \sim 0.28$ の範囲で、この範囲において非常に良く実験データを再現することがわかった。(この解析より決定した相互作用パラメータに関する結果は、紙面の都合上ここでは割愛する。)一方Fig.2に示すように、 $f_{OH}=0.35$ の場合、実験データはRPAに合わず、(高 q 領域のデータをフィットさせると) q の小さい領域で理論よりも実験値が低くなる傾向がみられた。これは、濃度ゆらぎが水素結合の形成により抑制された結果であると解釈できる。一方で $f_{OH}=0.28$ ではRPAが成立したが、この原因については、水素結合が動的なものと考えれば理解できる。つまり、このブレンド中に形成される水素結合は、形成と解離を短時間で繰り返しており、それ故、濃度ゆらぎの様子が非結合性のブレンドと比べ、大きく変わらないものと考えられる。逆に $f_{OH}=0.35$ では、結合の寿命が長くなり、そのネットワーク的構造が垣間見えたのであろう。

粘弾性測定 P(VAc-VOH)/PEOブレンドの複素弾性率 $G^*(\omega) (=G'(\omega) + iG''(\omega))$ が純成分の緩和関数 $G^*_{pure}(\omega, \tau)$ の足し合わせとして表せるかをまず確かめた。

$$G^*_{blend}(\omega) = \phi_{P(VAc-VOH)} G^*_{pure P(VAc-VOH)}(\omega, \tau_1) + \phi_{PEO} G^*_{pure PEO}(\omega, \tau_2) \quad (1)$$

ちなみに、この式の強度因子については、分子量が高からみ合い相互作用のあるPEO成分は濃度の2乗に、非からみ合い状態のP(VAc-VOH)は濃度の1乗に比例すると仮定し、両成分高分子の緩和時間 τ_1, τ_2 のみをパラメータとした。フィッティングの結果、 $f_{OH}=0.28$ のブレンドの緩和スペクトルは(1)式でかなり良く再現できたが、 $f_{OH}=0.35$ では低周波領域で $G'(\omega)$ にずれが生じる(実験値は計算値より大きく q 依存性がブロードである)ことがわかった。この結果は、 $f_{OH}=0.35$ のブレンド中に長寿命の水素結合会合体が存在することを示唆しており、中性子散乱プロファイルがRPA理論で表せなかった結果と矛盾しない。

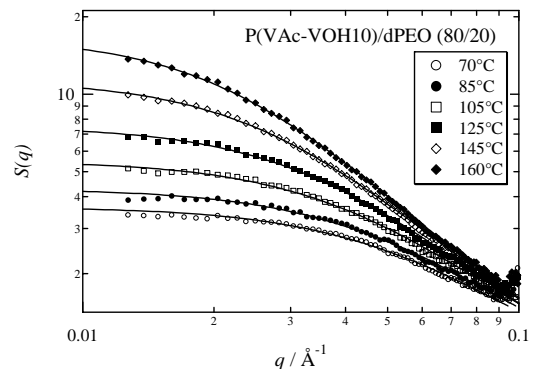


Fig.1. Scattering intensities for the blend of $f_{OH}=0.10$ at several temperatures plotted against the scattering vector q .

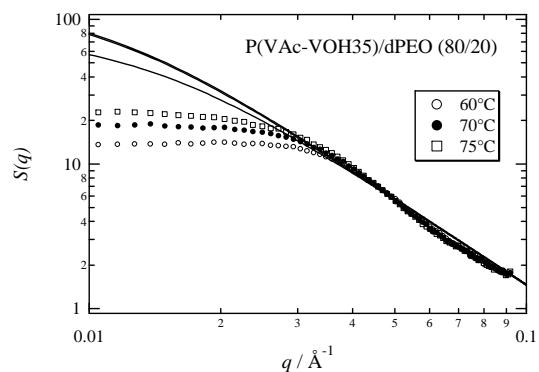


Fig.2. Scattering intensities for the blend of $f_{OH}=0.35$ vs. the scattering vector q .