

# ポリマクロモノマーの粘弾性と流動複屈折

(阪大院理) 岩脇 寛, 浦川 理, 井上正志

【はじめに】高分子の粘弾性理論では、通常、部分鎖の概念を用いて鎖を粗視化することによって分子モデルが構築される。最小の部分鎖（セグメント）は、ポリスチレンでは繰り返し単位が10個程度の大きさである。ポリマクロモノマーでは、主鎖の繰り返し単位ごとに分岐側鎖が導入され、分岐密度が非常に高いポリマーである。すなわちセグメント内部に分岐構造を持つため、通常の線状高分子とは異なって粗視化の方法が明確ではない。

ゴム状を変形すると応力が生じ、同時に複屈折が生じる。応力と複屈折の間には密接な関係があり、応力光学則（SOR）と呼ばれる。これは、応力と複屈折がともにセグメントの配向に由来するためである。したがって、応力と複屈折の同時測定は、セグメントサイズや高分子ダイナミクスの研究に有用な方法である。本研究では、ポリスチレンポリマクロモノマーについて粘弾性と複屈折の同時測定を行い、高密度分岐構造が高分子ダイナミクスに与える影響について検討した。

【実験】アニオン重合により、重合度15, 20, 30, 40のマクロモノマーを合成し、さらにラジカル重合により4種のポリマクロモノマー（PM15, PM20, PM30, PM40）を用いた。主鎖の重合度は、約700で、ボトルブラシ状の形状を持つ。動的複屈折と粘弾性の測定には、ずり歪み複屈折測定装置を新たに制作し、周波数は $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^2$  Hz、温度は $120 \sim 190^\circ\text{C}$ の範囲で行った。 $160^\circ\text{C}$ を基準温度として、 $G^*$ および $K^*$ の合成曲線を得た。

【結果と考察】Fig. 1に時間温度換算則を用いて作成したPM40の弾性率とひずみ光学係数の合成曲線を示す。高周波数側では $G$ と $G'$ はともに傾きが $1/2$ となり転移領域に相当し、 $\omega < 100 \text{ s}^{-1}$ 付近で $G^*$ にショルダーがみられ、これは枝鎖の運動に対応しているものと思われる。低周波数側では傾きが大きくなって流動域に対応し、からみ合いは生じていないと考えられる。

$K$ と $K^*$ には符号の反転が見られる。高周波数領域での複屈折は負であり、線状PSと同じである。一方、低周波数領域では複屈折は正であり、線状高分子とは異なる。

$G$ と $K$ は $\omega < 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ と $\omega > 10^3 \text{ s}^{-1}$ の範囲で、 $G'$ と $K'$ は $\omega < 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ と $10^2 \text{ s}^{-1} < \omega < 10^4 \text{ s}^{-1}$ の範囲でそれぞれ傾きが等しくなっている。すなわち $G^*$ と $K^*$ は異なる周波数依存性を示しているが、部分的には近似的にSOR（ $K^* = CG^*$ 、 $C$ は応力光学係数）が成立しているとみなせる。このことから、ポリマクロモノマーの応力の発生機構には、異なる応力光学係数を持つ2成分が含まれると考えることができる。

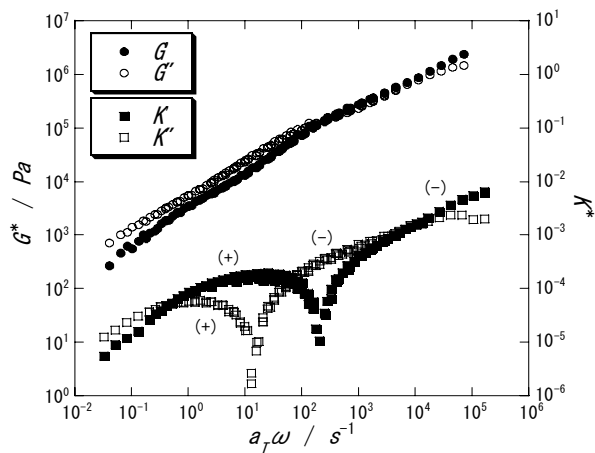


Fig. 1. Frequency dependence of  $G^*$  and  $K^*$

$$\begin{cases} G^* = G_{Tr}^* + G_{Br}^* \\ K^* = C_{Tr} G_{Tr}^* + C_{Br} G_{Br}^* \end{cases} \quad (1)$$

(1) 式を用いて、2成分に分離した結果を Fig. 2 に示す。

高周波数側に現れる  $G_{Br}^*$  は枝鎖の運動成分に相当すると考えられる。応力光学係数  $C_{Br}$  は枝鎖の分子量によらず  $-4 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$  程度で、この値は直鎖状 PS の値とほぼ等しい。 $G_{Br}'$  と  $G_{Br}''$  は傾きが 1/2 となり、Rouse モデルの挙動に類似している。 $G_{Br}^*$  の定常状態コンプライアンスを計算すると、枝鎖の分子量に等しい直鎖のそれより、二桁以上大きいことがわかる。このことは、 $G_{Br}^*$  は粗い分岐鎖の場合のように、単純に一本の枝鎖のダイナミクスを表すのではなく、50 本程度の枝鎖の共同的な分子運動を表すものと考えられる。

低周波数側に見られる  $G_{Tr}'$  は、主鎖の運動成分にあたる。 $G_{Tr}'$  が高周波数側で平坦となっていることから、平坦部の値  $G_{Tr}'(\infty)$  を用いて、次式により主鎖のセグメント分子量  $M_{Tr}$  を見積った。

$$G_{Tr}'(\infty) = \frac{\rho RT}{M_{Tr}} \quad (2)$$

各試料についても同様の解析を行い、得られた枝鎖分子量  $M_b$  と  $C_{Tr}$  および  $M_{Tr}/M_b$  の関係を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から、 $C_{Tr}$  は  $M_b$  の増加に伴って負の値から正の値へと変化していることがわかる。また主鎖の剛直性に相当する  $M_{Tr}/M_b$  は  $M_b$  の増加に伴って増大しているが、 $M_b > 2000$  となると分子量によらなくなることがわかる。枝鎖は主鎖の繰り返し単位ごとに密に導入されており、枝鎖間には反発しあう相互作用が生じる。このため、 $M_b$  の増加にしたがって反発の相互作用も大きくなり、主鎖は屈曲しにくくなることで剛直性が増し、 $M_{Tr}/M_b$  が増加すると考えられる。 $M_b$  が大きくなると  $M_{Tr}/M_b$  が一定値となる理由として、枝鎖の末端部は主鎖からある程度離れることで主鎖との相関が減少するため、主鎖に近い部分だけが応力の保持に関するためであろうと推定される。

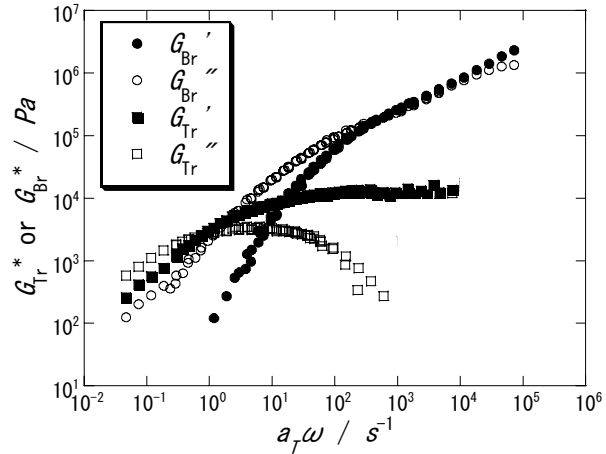


Fig. 2. Frequency dependence of  $G_{Tr}^*$  and  $G_{Br}^*$  for PM40 at 433K.

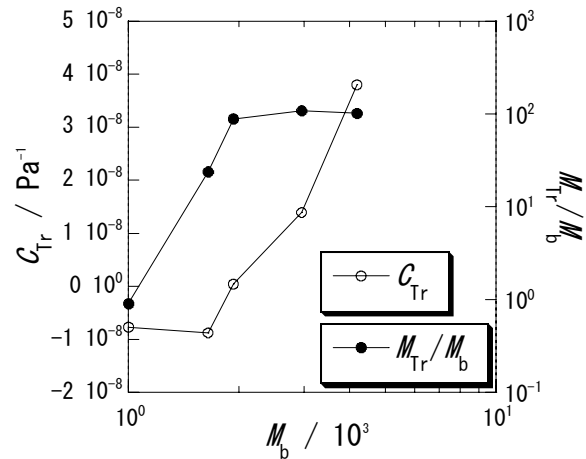


Fig. 3.  $M_b$  dependence of  $C_{Tr}$  and  $M_{Tr}/M_b$  for PM40 at 433K.