

相溶性ブロックよりなる共重合体のダイナミクス

(京大化研) 渡辺 宏

【はじめに】

シス-ポリイソプレン (PI) とポリ(p-tert-ブチルスチレン) (PtBS) は、非常に広い温度域で相溶性を示す。PI と PtBS のガラス転移点が大きく異なることを反映して、PI/PtBS ブレンド中の PI 鎖の末端緩和は、熱レオロジー的複雑性を示す^{1,2)}。すなわち、PtBS 鎖の緩和が PI 鎖の緩和に比べて著しく遅くなる低温域では、PtBS 鎖の濃度揺らぎが PI 鎖の緩和の時間スケールで実効的に凍結され、PtBS 濃度が高い領域と低い領域に存在する PI 鎖の緩和時間に差が生じる。この差が温度とともに変化するために、PI 鎖全体としては、熱レオロジー的複雑性を示すと考えられる^{1,2)}。

PI-PtBS ジブロック共重合体においても、同様の機構で熱レオロジー的複雑性が現れると考えられる。同時に、ブロック間の連結性によるブロック運動への拘束の程度は温度と共に変化し、この変化に由来するブロックの運動様式の変化も熱レオロジー的複雑性をもたらすと考えられる。ブレンド系を参照系としてブロック共重合体の挙動を調べた所、後者の機構が支配的であることが明らかとなった。以下では、その詳細を報告する。

【結果と考察】

図1は、成分分子量 $M_{PI} (= 5.3 \text{ 万})$ 、 $M_{PtBS} (= 4.2 \text{ 万})$ および PI 含率 $w_{PI} (= 55.7 \text{ wt}\%)$ が同一の PI53-PtBS42 共重合体と PI53/PtBS42 ブレンド系の末端緩和域における動的誘電率低下 $\Delta\epsilon'(\omega) (= \epsilon'(0) - \epsilon'(\omega))$ ($\epsilon'(\omega)$ は角周波数 ω における動的誘電率) および誘電損失 $\epsilon''(\omega)$ の合成曲線 (基準温度 $T_r = 90^\circ\text{C}$) を示す。ここで観察される緩和は、A 型双極子を有する PI 成分のみの大規模運動を反映している。(PtBS は、この双極子を持たないので、その大規模運動は誘電不活性である。) セグメント摩擦や絡み合い点間分子量は、PI と PtBS の局所的な相互作用で決まり、PI と PtBS の連結性には影響されないと考えられる。従って、上記の PI/PtBS ブレンドを PI-PtBS 共重合体に対する参照系として使用することができる。

図1から、PI/PtBS ブレンド系の熱レオロジー的複雑性はそれほど強くなく、 $T \geq 60^\circ\text{C}$ では温度-時間換算則がほぼ成立していることがわかる (下パネル)。一方、PI-PtBS 共重合体系は、 $T \geq 90^\circ\text{C}$ でのみ換算則を満たし、ブレンド系よりはるかに強い熱レオロジー的複雑性を示す (上パネル)。下述のように、この強い複雑性は、PtBS ブロックに連結された PI ブロックの運動様式が温度とともに変化することを反映する。

低温では、PI ブロックが PtBS ブロックより遥かに速く緩和するため、PI ブロックの緩和の過程では PtBS ブロックは空間内に固定されているものと近似される。この場合、PI ブロックは末端固定鎖として振る舞い、その緩和挙動は、星形鎖の枝の挙動と類似となると考えられる。一方、高温では、PI ブロックと PtBS ブロックの運動が同程度に速くなるので、各ブロックは末端が自由な直鎖の中のブロックとして振る舞うものと考えられる。星形鎖と直

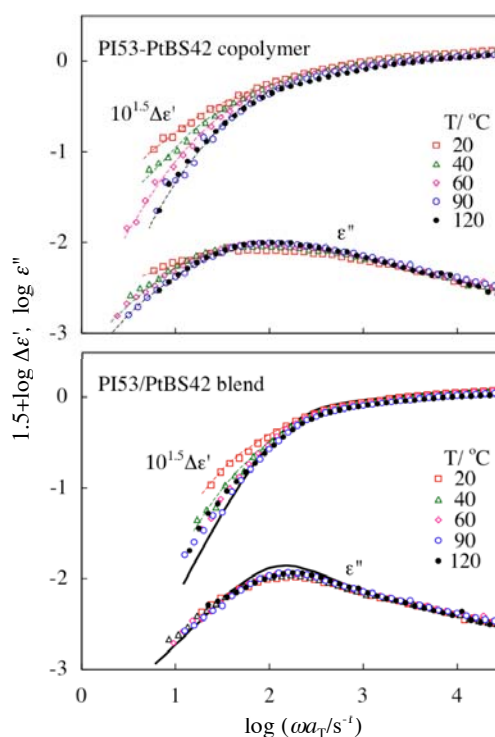


図1. PI53-PtBS42 共重合体と PI53/PtBS42 ブレンドの末端誘電緩和挙動の熱レオロジー的複雑性の比較

鎖の運動様式は全く異なる（管モデルでは枝収縮とレプテーションが主な緩和機構として想定されている）。この運動様式の差が、低温と高温におけるPIブロックの緩和モード分布の差として現れ、図1で観察された強い熱レオロジー的複雑性をもたらしたものと考えられる。

この考えは、共重合体系中とバルク系中のPIのセグメント緩和時間 τ_s が等しくなる温度 T_{iso} において、共重合体の挙動を星形PIバルク系および直鎖PIバルク系の挙動と比較することで検証される。図1下パネルのブレンド系を共重合体系に対する参照系とし、その移動因子の解析から T_{iso} を決定した。さらに、枝あたりの絡み合い点数がPIブロックと同一のバルクPI星形鎖、および、鎖あたりの絡み合い点数が共重合体鎖全体と同一のバルクPI直鎖を共重合体に対する等価PI鎖として選び、等 τ_s 状態で、これらの等価PI鎖の誘電緩和時間 $\tau_{e,eqv}$ を共重合体のPIブロックの τ_e データと比較した。なお、等価PI鎖の $\tau_{e,eqv}$ は、文献中のバルクPI系の τ_e データに対する実験式に基づいて算出し、等価PI直鎖の $\tau_{e,eqv}$ の算出の際には、PIブロックに連結されているPtBSブロックの摩擦についても考慮した。

図2は、各温度 T における τ_e を T_{iso} からの距離 $T - T_{iso}$ に対してプロットすることで上記の比較を行った結果を示す。PIブロックの τ_e データ(O)は、低温では等価PI星形鎖の $\tau_{e,eqv}$ (実線)に近く、高温では等価PI直鎖の $\tau_{e,eqv}$ (破線)に近い。この結果は、「低温および高温でPIブロックが星形分岐および直鎖中の部分鎖として振る舞う」という上記の考えを支持する。

さらに、 $\Delta\epsilon'(\omega)$ 、 $\epsilon''(\omega)$ データについても、この考えを検証した。等価PI星形鎖については、そのデータを、PIブロックのデータと直接比較できる(図3上パネル)。一方、等価PI直鎖とPIブロックのデータの比較の際には、PIブロックに連結されたPtBSブロックがA型双極子を持たないことを考慮する必要がある。主鎖骨格全体にわたってA型双極子を持つ通常のPI直鎖のデータと、鎖中点でA型双極子が反転した特殊なPI直鎖のデータの平均として、鎖骨格の半分のみA型双極子を持つ仮想的PI直鎖のデータを算出できる。この仮想的PI直鎖のデータを、PIブロックのデータと比較した(図3下パネル)。

図3が示すように、低温(20°C)では、PIブロックのデータ(O, □)と等価PI星形鎖のデータ(上部パネルの実線)にかなり良好な一致が観察される。また、高温(120°C)では、部分的にA型双極子を持つ仮想的PI直鎖のデータ(下部パネルの実線)との一致が観察される。この結果は、上記の考えをさらに支持する。ただし、PtBSブロックとの連結性は、必ず両ブロックの運動相関をもたらすため、PIブロックの運動が、星形分岐や直鎖中の部分鎖の運動と厳密に一致する訳ではない。この点については、さらに検討中である。

【参考文献】(1) Watanabe et al., *Macromolecules*, 40, pp.5389-5399, 2007.

(2) Chen et al., *Macromolecules*, 41, pp.8694-8711, 2008.

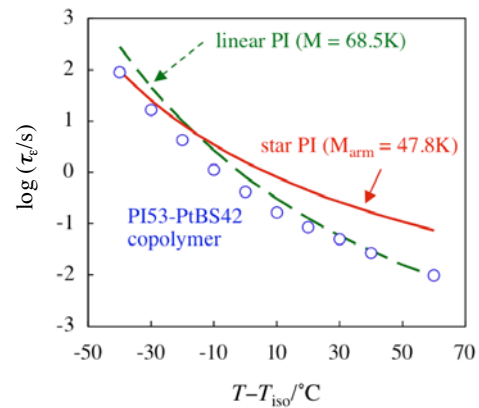


図2. 等 τ_s 状態のPI53-PtBS42共重合体と等価PI星形鎖、等価PI直鎖の誘電緩和時間の比較:
 $T_{iso} = 60^\circ\text{C}$ (PIブロック)、 30°C (等価PI)

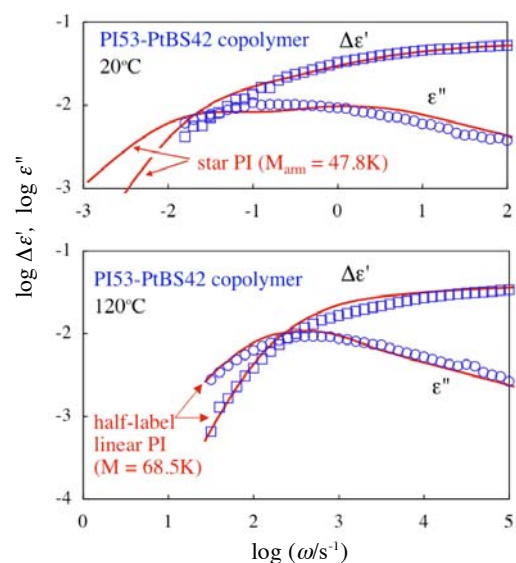


図3. 等 τ_s 状態のPI53-PtBS42共重合体と等価PI星形鎖、等価PI直鎖の $\Delta\epsilon'$ 、 ϵ'' データの比較。