

高分子系の相分離構造形成過程における構造成長のダイナミクスと絡み合いダイナミクスのカップリングの解明

京都大学化学研究所・教授 渡辺 宏

静的には均一状態にある 2 成分高分子ブレンド系中の成分鎖のダイナミクスを検証し、動的ゆらぎのために速い成分は温度-時間換算則を満たさないが、遅い成分はこの換算則を満たすことを見出した。また、解析的計算から、環状 Rouse 鎖のクリープ歪みの遅延成長の主因は、セグメント間の配向相関の成長の遅延にあることを示した。

1. ポリイソブレン/ポリ(4-*tert*-ブチルスチレン) 相溶性ブレンド中の成分鎖の大規模ダイナミクス

2 成分高分子ブレンドについての多くの研究から、静的には均一なブレンド系中においても、各成分鎖の連結性に由来するセグメントスケールでの成分濃度のゆらぎや、鎖の運動性が有限であることを反映する大きなスケールでの成分濃度のゆらぎが存在することが知られている。¹⁾ このゆらぎ（あるいは動的な不均一性）は、相分離構造成長のダイナミクスと絡み合いダイナミクスのカップリングを考える上で最も重要な因子のひとつである。

動的な不均一性がセグメント運動に与える効果はかなり詳細に調べられているが、¹⁾ 鎖の広がり程度の大きなスケールに対する効果の検討は十分ではない。これは、大きなスケールでの各成分鎖の運動を分離・評価する方法論があまりないためであると考えられる。本研究では、A 型双極子を持ち末端間ベクトルの運動が誘電活性であるシス-ポリイソブレン (PI) とポリ(4-*tert*-ブチルスチレン) (PtBS) のブレンド系に対して、誘電緩和測定と力学緩和測定を併用することでこの分離・評価を行う。

Fig.1 は、分子量 $M = 2.0$ 万の PI と $M = 7.0$ 万の PtBS の 8/2 (wt/wt) ブレンド系の貯蔵および損失剛性率 (G' , G'') と誘電損失 ϵ'' の角周波数 (ω) 依存性を示す。²⁾ PI/PtBS 系は LCST 型の相分離挙動を示すが、³⁾ 測定温度 (30°C) では静的均一状態にある。PtBS 鎖は A 型双極子を持たないので、Fig.1 で観察される誘電緩和は PI 鎖の運動のみを反映する。一方、粘弾性緩和は PI 鎖と PtBS 鎖の双方の運動を反映する。しかし、誘電データが与える PI 鎖の緩和時間を用いてブレンド中での PI 鎖の剛性率 (図中点線) を評価し、これをブレンド全体の剛性率から差し引くことで、ブレンド中の PtBS 鎖の剛性率 $\Delta G'$, $\Delta G''$ を得ることができた。²⁾

Fig.2 と Fig.3 は、 ϵ'' および $\Delta G'$, $\Delta G''$ に対して、温度-時間換算則の成立性を検討した結果を示す。²⁾ ブレンド系が静的均一状態にある 30-70°C の温度域において、 ϵ'' に反映された PI 鎖の運動は温度-時間換算則を満たさず、低温ほど低周波数域の運動モード分布が広い。PtBS

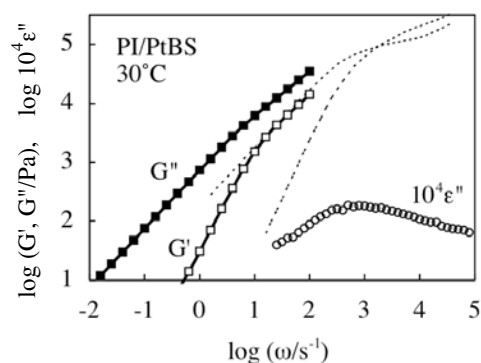


Fig.1 Viscoelastic and dielectric behavior of PI/PtBS blend at 30°C.

鎖の運動の方が PI 鎖の運動より遅いために、大規模な濃度ゆらぎは、PI 鎖の運動の時間スケールでは、濃度の静的な不均一性と等価となる。このために、PI 鎖の摩擦に分布が生じ、低温では PI 鎖がモード分布を示したものと考えられる。高温では、LCST 型挙動のため、この不均一性が増長され、高濃度の PtBS 鎖と混合・共存している PI 鎖の数が減少するので、PI 鎖全体に対する摩擦環境はより均質となり、モード分布が狭くなったものと推察される。(実際、70°C でのモード分布は、図中に太い実線で示した bulk PI 系の分布によく一致する。)

一方、 $\Delta G'$ 、 $\Delta G''$ に反映された PtBS 鎖の運動は、30-70°C において温度-時間換算則を満たす。これは、PtBS 鎖より速く運動している PI 鎖が、PtBS 鎖の運動の時間スケールでの濃度の不均一性を消し去って、全ての PtBS 鎖に対して均質な摩擦場を提供しているためと考えられる。このように、ブレンド中の遅い成分と速い成分にとって、大きなスケールの運動に対する濃度ゆらぎの効果は異なることが見いだされた。

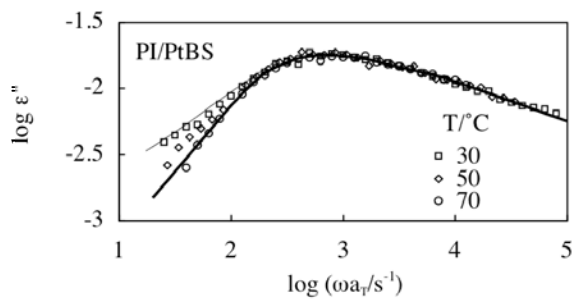


Fig.2 Test of time-temperature superposability for PI chais in PI/PtBS blend.

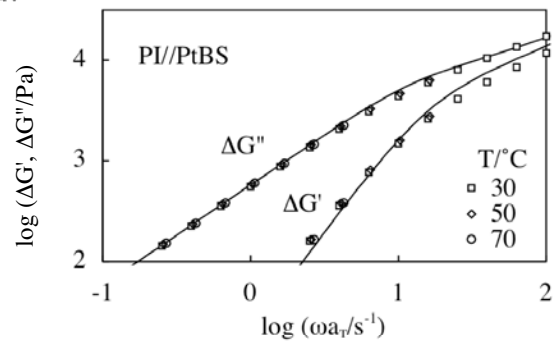


Fig.3 Test of time-temperature superposability for PtBS chais in PI/PtBS blend.

2. 環状 Rouse 鎖のクリープ過程の解析

環状 Rouse 鎖では、全セグメントが等価であるので、一定応力下のクリープ過程における各セグメントの配向異方性の成長には遅延がない。しかし、環状 Rouse 鎖のクリープ歪みは、遅延成長を示す。この遅延成長の機構を明らかにするため、Rouse 運動方程式を解いて、時刻 t における n 番目と m 番目のセグメントのボンドベクトル $\mathbf{u}(n,t)$ と $\mathbf{u}(m,t)$ の配向相関関数 $S(n,m,t) = a^{-2} \langle \mathbf{u}(n,t) \mathbf{u}(m,t) \rangle_{\text{ずり成分}}$ ($a^2 = \langle \mathbf{u}^2 \rangle_{\text{平衡}}$) を解析的に計算した。その結果は

$$S(n,t,m) = \frac{\sigma}{\nu N k T} \left[Q_0(n,m) + \sum_{p \geq 1} Q_p(n,m) \exp\left(-\frac{t \theta_p^2}{\pi^2 \tau_R}\right) \right]$$

$$Q_0(n,m) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{2|n-m|}{N} \right\}^2 - \frac{1}{6}, \quad Q_p(n,m) = \frac{2}{3\theta_p^2} \left\{ 1 - \sec \theta_p \cos \theta_p \left(1 - \frac{2|n-m|}{N} \right) \right\}$$

となった。⁴⁾ σ は応力、 ν は鎖の数密度、 N は鎖 1 本あたりのセグメント数、 kT は熱エネルギー、 τ_R は Rouse 緩和時間、 θ_p は $\tan \theta_p = \theta_p$ ($p = 1, 2, \dots$) を満たす係数である。この $S(n,m,t)$ は $n \neq m$ で遅延成長を示す。これが、環状 Rouse 鎖のクリープ歪みの遅延成長の主因である。

< 参考文献 > [1] Urakawa, *J. Soc. Rheol. Japan*, 32, 265 (2004). [2] Watanabe et al., *Macromolecules*, submitted. [3] Yurekli and Krishnamoorti, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 42, 3204 (2004). [4] Watanabe, Inoue, and Matsumiya, *Macromolecules*, 39, 5419 (2006).