

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・准教授 西田幸次
大阪大学理学研究科・教授 井上正志
京都大学化学研究所・教授 渡辺 宏

高分子電解質であるキトサンの溶解挙動を温度、キトサン濃度及びイオン強度をパラメータとして調べ、溶解挙動に臨界イオン強度が存在することを明らかにし、これが添加塩による静電相互作用の遮蔽とキトサン鎖間の疎水結合や水酸基による引力的相互作用の拮抗を反映することなどを見出した。また、ポリイソプレンとポリ(*p-t*-ブチルスチレン)の相溶性ブレンドの誘電緩和挙動と粘弾性緩和挙動を比較して、系中の速い成分である PI の終端緩和の時間スケールでは、遅い成分である PtBS の濃度揺らぎが実効的に凍結されて PI の終端緩和が熱-レオロジー的に複雑となることや、屈曲性の PI 鎖は低分子量の PtBS 鎖に対しても擬似的絡み合い効果を与えることなどを見出した。

1. キトサン水溶液の溶解挙動における臨界イオン強度

英国オックスフォード大学ならびにキングスカレッジとの共同で甲殻類の外骨格から得られるキチンを原料とする高分子電解質であるキトサン（生物資源ソフトマター）の水中への溶解挙動やゲル化挙動を温度、キトサン自身の濃度及びイオン強度をパラメータとして調べた。その結果、溶解挙動に臨界イオン強度 ($I = 0.75 \text{ mol/L}$) が存在することを明らかにした。この臨界イオン強度は、高濃度の添加塩により静電相互作用が大幅に遮蔽され、アセチル基による疎水結合や水酸基による水素結合などの引力的相互作用と拮抗する点と考えられる(第3回領域研究会で発表、投稿予定)。

その他、前年度に開発した高分解能小角光散乱装置を小貫グループの瀬戸氏らの「イオンにより溶液中に誘起された周期的構造」に適用し、ミクロンスケールでの光学的異方性の検出に協力した。

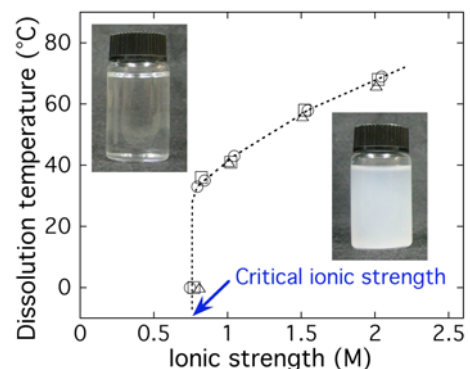


Fig.1 イオン強度とキトサン溶解度
の関係

2. PI/PtBS 相溶性ブレンド中の成分鎖の終端緩和ダイナミクス

異種高分子のブレンド系では、相溶状態においても、系中の各成分鎖の有効ガラス転移温度 T_g^{eff} に差が存在し、各成分鎖の局所摩擦係数は異なる温度依存性を示す。このため、系全体の終端緩和挙動には温度-時間換算則が成立しない。一方、個々の成分鎖については、この換算則が成立すると考えられて来た。しかし、相溶性のシス-ポリイソプレン (PI) とポリ(*p-t*-ブチルスチレン) (PtBS) のブレンドに対する最近の研究^{1,2)} は、個々の成分鎖についても常に温度-時間換算則が成立する訳ではないことを示す。その一例として、分子量 $M = 2.0$ 万の PI-20 と $M = 1.6$ 万の PtBS-16 のブレンド (PtBS 重量分率 $w_{\text{PtBS}} = 50 \text{ wt\%}$) の終端緩和域における誘電損失 ϵ'' の合成曲線 (基準温度 $T_r = 120^\circ\text{C}$) を Fig.2 に示す。PI は鎖骨格に平行な A 型双極子を持ち、その大規模運動は誘電活性となるが、PtBS は A 型双極子を持た

ないので、その大規模運動は誘電不活性となる。従って、Fig.2 の ϵ'' データは PI-20 の大規模運動のみを反映する。このデータは温度-時間換算則を満たさず、従って、ブレンド中の PI-20 の大規模運動は熱レオロジー的に複雑であることが結論される。この複雑性は、ブレンド中で、PI-20 の終端緩和が PtBS-16 の緩和より速いことを反映する。すなわち、測定温度域の大半で、

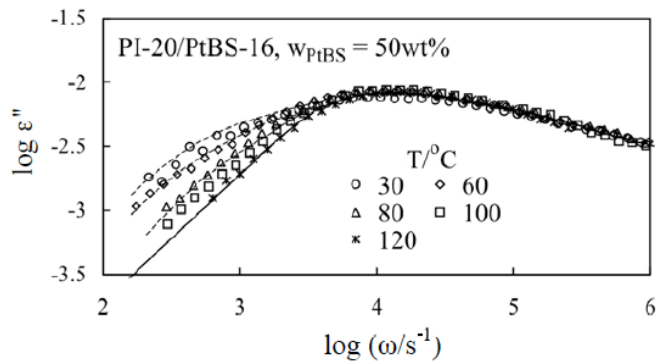


Fig.2 PI/PtBS 相溶性ブレンドの終端誘電緩和挙動の熱-レオロジー的複雑性

PI-20 の終端緩和の時間スケールでは PtBS-16 の濃度揺らぎが実効的に凍結され、PtBS-16 が濃縮された領域に存在する PI-20 鎖の緩和は PtBS-16 が希薄な領域の PI-20 鎖の緩和より遅くなる。これらの“遅い”PI-20 鎖と“速い”PI-20 鎖の緩和時間の差が温度とともに変化するため、PI-20 鎖全体としては熱レオロジー的複雑性が観察される¹⁾。(一方、PI-20 より緩和が遅い PtBS-16 は、全測定温度域で、熱レオロジー的単純性を示す。)

上記の挙動に加えて、PI/PtBS ブレンド系は、緩和時間についても興味深い挙動を示す。Fig.3a は、WLF 解析で得られた等セグメント摩擦温度 T_{iso} を用いて、ブレンド中の“速い”PI-20 鎖 (□, △) とバルク PI-20 系 (太線) の誘電緩和時間 τ_ϵ を等摩擦状態 (等 $T-T_{iso}$ 状態) で比較する。Fig.3b は、ブレンド中とバルク系中の PtBS-16 について、同様に、粘弾性緩和時間 τ_G を等摩擦状態と比較した結果である。PI-20、PtBS-16 のいずれについても、 τ は、ブレンド中の方が等摩擦バルク中より大きい。この結果は、(擬似的) 絡み合いに対応付けられる²⁾。すなわち、低分子量の PtBS-16 鎖は、バルク状態では、そのランダムコイル中に十分な長さの主鎖骨格を持たないため、絡み合いを示さない。しかし、ブレンド中では、屈曲性の PI-20 鎖が十分長い主鎖骨格を供給するため、PtBS-16 は PI-20 と (擬似的に) 絡み合っ大きな τ を示したものと考えられる。また、PI-20 鎖は、このように緩和が遅延された PtBS-16 鎖によって運動が拘束されるため、大きな τ を示したものと考えられる。

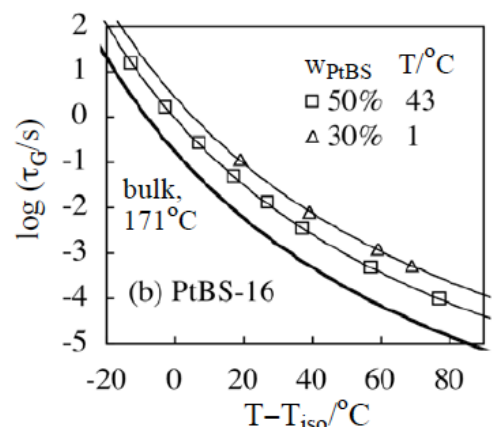
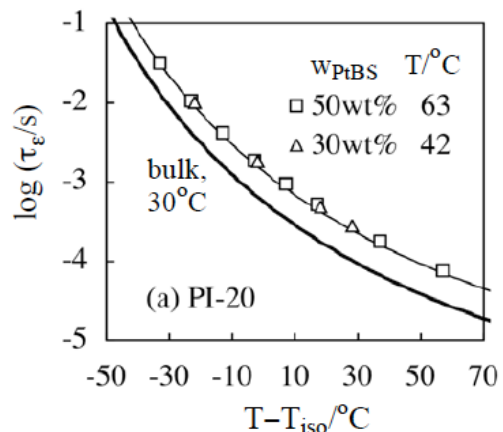


Fig.3 ブレンド中と等摩擦バルク中の PI-20, PtBS-16 の緩和時間の比較

<参考文献>

1) Watanabe et al., *Macromolecules*, 40, 5389 (2007). 2) Chen et al., *Macromolecules*, 41, 8694 (2008).