

相分離過程における構造成長ダイナミクスと 絡み合いダイナミクスのカップリング

京都大学化学研究所・教授 渡辺 宏

ポリイソプレン (PI) とポリ(*p-t*-ブチルスチレン) (PtBS) より成る相溶性高分子ブレンド系に対して粘弾性測定と誘電測定を行い、成分高分子の絡み合い緩和挙動を調べた。その結果、PtBS の緩和が PI の緩和より十分遅い場合には絡み合い点間の PI の運動は PtBS の Rouse 緩和に支配されて通常の PI/PI ブレンド系のような2段の絡み合い平坦部が観察されないこと、また、PtBS の緩和が PI の緩和よりあまり遅くない場合にはこの2段平坦部が観察され、絡み合い点間距離 a には $a = n_{PI}a_{PI} + n_{PtBS}a_{PtBS}$ (n は成分の Kuhn セグメントの数分率) という混合則が成立することなどが明らかとなった。

相溶性高分子ブレンドにおける絡み合い：

同一化学種の高分子のブレンド系と同様に、異種高分子の相溶性ブレンド系においても、成分が高分子量であれば、絡み合い緩和が起こる。しかし、相溶性ブレンド系では、各成分鎖が異なるセグメント摩擦係数 ζ_s を持つため、同一化学種同士のブレンド系とは異なる絡み合い緩和挙動が発現すると予想される。本研究では、ポリイソプレン (PI) とポリ(*p-t*-ブチルスチレン) (PtBS) の相溶性ブレンド系について、その絡み合い緩和の特徴を調べた。

一例として、分子量が $M_{PI} = 9.9$ 万、 $M_{PtBS} = 34.8$ 万の PI, PtBS の 50/50 wt/wt ブレンド系の貯蔵および損失剛性率 (G' , G'') および誘電損失 ϵ'' の角周波数 (ω) 依存性を Fig.1 に示す。いずれの成分も純状態での絡み合い点間分子量 ($M_{e,PI} = 0.5$ 万、 $M_{e,PtBS} = 3.8$ 万) より十分に大きな分子量を持つので、ブレンド中でも互いに絡み合った状態にある。また、PI は主鎖骨格に平行な A 型双極子を持つが、PtBS はこの双極子を持たない。このため、図中で観察される誘電緩和は PI 鎖の大規模運動 (末端間ベクトルの揺らぎ) に帰属される。

Fig.1 で検討した全温度域において、ブレンド系全体の終端粘弾性緩和は誘電緩和より遅い。このことから、PtBS が系中の遅い成分、PI が速い成分であり、 ζ_s は PtBS の方が大きいと結論される¹⁾。さらに、誘電緩和と同じ周波数域において、PI の終端緩和とそれが誘起する PtBS の部分緩和に帰属される速い粘弾性緩和も観察される。

Fig.1 のデータに温度-時間換算則が成立するかどうかを検討するため、基準温度 T_r を 303 K (30°C) とし、強度因子 $b_T = T/T_r$ で補正した粘弾性データと誘電データを独立に ω 軸に沿ってシフトした結果を Fig.2 に示す。誘電データは温度-時間換算則を満たし、バルク PI 系のデータ (図中実線) にも近い。一見、この結果は PI 鎖の緩和機構が温度に依存しないことを意味するように思えるが、実際には、下記のように、昇温による PtBS と PI の緩和速度差の減少に伴って PI 鎖の緩和機構は変化している。

Fig.2 の粘弾性データは、PI の終端 (誘電) 緩和が完了し、ブレンドの G' が $\sim 10^4$ Pa のレベルの平坦部 (遅い成分である PtBS 同士の絡み合い平坦部) を示す周波数域で最良の重ね合わせが得られるようにシフトを行ったものである。この場合のシフト因子 a_T は PtBS のセグメント摩擦係数 $\zeta_{s,PtBS}$ を反映し、PI の $\zeta_{s,PI}$ を反映する誘電データの a_T より強い温度依存性を示した。明らかに、粘弾性データ全体についての重ね合わせは成立せず、温度-時間換算則が破綻している。この破綻の主因は、温度依存性が異なる ζ_s を有する PI, PtBS の両成分が粘弾性データに寄与していることにある。しかし、高温では PI が未緩和の高周波数域において G' が PI, PtBS の両方に起因する絡み合い平坦部 (PI/PI ブレンド系の高周波数平坦部と類似の平坦部) を示すのに対し、低温ではこの平坦部が発現せず G' , G'' とともに Rouse 緩和に類似のべき乗型増加を示している。このことから判断して、PI 鎖の緩和機構は温度と共に変化し、この変化も換算則の破綻に寄与していると結論される。

ここで、高周波数域の絡み合い平坦部について考察する。この平坦部は、絡み合い点間距離 a にわたる鎖形態の平衡化の時定数 τ_a が a 以上の空間スケールにわたる平衡化の時定数 τ より遥かに小さい場合にのみ、 $\tau_a^{-1} > \omega > \tau^{-1}$ の周波数域において観察される²⁾。従って、PtBS の緩和速度とは無関係に $\zeta_{s,PI}$, M_{PI} , およびブレンド中の M_e のみで決まる PI 鎖の仮想的終端緩和時間 $\tau_{PI}^* \sim \tau_{R,PI}(M_{PI}/M_e)^{1.5}$ ($\tau_{R,PI} \sim \zeta_{s,PI}R_{PI}^2M_{PI}$; $\tau_{R,PI}$, R_{PI} は PI 鎖全体の Rouse 緩和時間と平均末端間距離) が τ_a より小さい場合には、スケール a にわたる平衡化の完了と同時に PI 鎖の終端緩和が起こり、PI, PtBS の両方に起因する高周波数絡み合い平坦部は観察されない。

十分に低温では $\zeta_{s,PtBS} \gg \zeta_{s,PI}$ となり、¹⁾ τ_a は $\zeta_{s,PtBS}$ に支配されて $\tau_a \sim \zeta_{s,PtBS}a^2n_{e,PtBS} \gg \tau_{PI}^* \sim \zeta_{s,PI}R_{PI}^2M_{PI}(M_{PI}/M_e)^{1.5}$ となる。この場合、PI 鎖は距離 a にわたる PtBS の Rouse 型平衡化を律速とする束縛解放緩和に類似の終端緩和を示し、高周波数域の G' , G'' は平坦部を示すことなく Rouse 型の増加を示すと考えられる。一方、 $\zeta_{s,PtBS}$ と $\zeta_{s,PI}$ の差が減少し $\tau_a < \tau_{PI}^*$ となる高温では、PI の緩和時間が仮想的な τ_{PI}^* と一致するため、PI の緩和は PI/PI ブレンド系と同様のレプレション型となり、高周波数絡み合い平坦部が発現すると考えられる。また、Rouse 型の緩和に対応する誘電モード分布はレプレション型緩和の誘電モード分布に非常に近いため、²⁾ 上記のように昇温に伴って PI 鎖の緩和機構が変化しても、誘電データは温度-時間換算規則を満たすと考えられる。これらの考えは Figs.1, 2 の実験事実をよく説明する。

最後に、ブレンド中の絡み合い点間距離 a の混合則について言及したい。Pathak ら³⁾ は $a = v_{PI}/a_{PI} + v_{PtBS}/a_{PtBS}$ (v は成分の体積分率) という混合則を、また、Chen ら¹⁾ は $a = n_{PI}a_{PI} + n_{PtBS}a_{PtBS}$ (n は成分の Kuhn セグメントの数分率) という混合則を提唱した。これらの混合則から、PI, PtBS のバルク系の力学緩和強度をブレンド中の成分の緩和強度に読み替えることができる。また、Fig.1 で決定される PI の終端緩和時間 τ_{PI} (= PtBS の部分緩和時間) と一致するように PI, PtBS のバルク系の緩和時間を調節することで、緩和時間についての読み替えができる。これらの読み替えで得たブレンド (100°C) の高周波数緩和域における G' の推定値 ($G' = v_{PI}\{a_{PI}/a\}^2G_{bulk,PI}' + v_{PtBS}\{a_{PtBS}/a\}^2G_{bulk,PtBS}'$) を Fig.1 に実線および点線で示す。Chen らの混合則に基づく推定値 (実線) はデータ (○) に近いが、Pathak らの混合則に基づく推定値 (点線) はデータから大きく逸脱している。この結果は、packing length の加成性を想定した Chen らの混合則がブレンド中の絡み合い状況を良く記述することを示唆する。

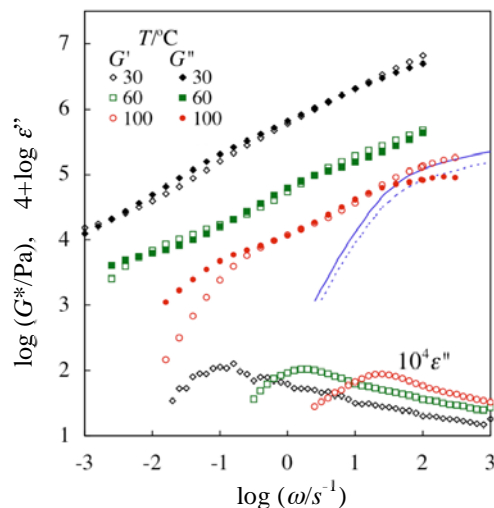


Fig.1 Viscoelastic and dielectric behavior of PI99/PtBS348 blend.

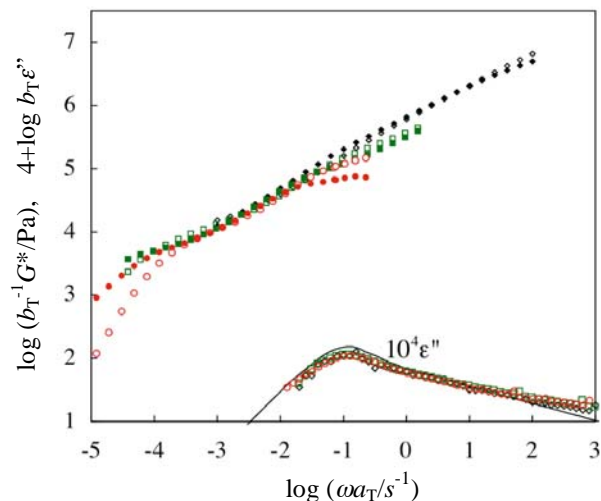


Fig.2 Test of time-temperature superposability for PI99/PtBS348 blend.

< 参考文献 >

- 1) Q. Chen et al., *Macromolecules*, **41**, 8694 (2008).
- 2) H. Watanabe, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1253 (1999).
- 3) J. A. Pathak et al., *Macromolecules*, **37**, 6994 (2004).