

相溶性高分子ブレンドの絡み合い

(京大化研) 渡辺 宏

【はじめに】 絡み合い緩和は高分子物理学の基本問題であり、ホモポリマー系については、多体のトポロジ的相互作用を平均場中の1体問題として捉える管モデルが、不完全ながら成功を収めている。また、このモデルの基本パラメタのひとつである絡み合い長 a は、1本の高分子鎖の形態を特徴づける packing 長 $p = \nu_K/b_K^2$ (ν_K, b_K は Kuhn segment の占有体積とステップ長) で決定されるものと理解されている ($a = 20p$)。¹⁾ このような理解が相溶性高分子ブレンドにそのまま拡張・適用できるかどうかを調べることは、絡み合いの本質を検討する上で興味深い。この観点から、本発表では、大きな動的非対称性を持ちながら相溶性を示すポリイソプレン (PI) とポリ(*p-tert* ブチルスチレン) (PtBS) のブレンド系について、絡み合い長の組成依存性を検討する。²⁾ (時間が許せばダイナミクスについても言及したい。)

【結果と考察】 分子量 $M_{PI} = 32.1$ 万の PI と $M_{PtBS} = 21.9$ 万~72.9 万の PtBS を成分とする相溶性ブレンドに対して粘弾性測定を行い、データを解析して絡み合い剛性率 G_N を決定した。²⁾ (この解析はレオロジーデータに対する考察を要求するが、ここでは触れない。) 得られた G_N を 40°C に規格化し、PI 重量分率 w_{PI} に対してプロットした結果を図 1 に示す。 M_{PtBS} によらず G_N は精度良く決定されている。

絡み合い長 a に対して下記の混合則が提唱されている。²⁾

$$1/a = \nu_1/a_1 + \nu_2/a_2 \quad (1)$$

$$a = n_1 a_1 + n_2 a_2 \quad (2)$$

これらの混合則が与える $G_N = \nu k_B T$ を図 1 に曲線で示す。ここで、 ν は大きさ a を持つ絡み合いセグメントの数密度であり、PI (成分 1) と PtBS (成分 2) の双方が ν に寄与する。

eq 1 は、ブレンド中の成分 1, 2 がランダムに混合し、均一な絡み合い場を形成するという平均場描像から導出される。²⁾ 図 1 のデータは、eq 1 では記述されない。この実験事実は、ブレンド中の絡み合いが平均場描像では記述しきれないことを意味する。恐らく、bulky で堅い PtBS 鎖と柔らかい PI 鎖の混合の際には、PtBS 鎖の周りに PI 鎖が濃縮されて packing entropy が増加している。この濃縮効果は、平均場描像のランダム混合の場合に比べ、PtBS 鎖に対する動的拘束 (絡み合い) を増強する。eq 2 は、ブレンド中の平均 packing 長の加性を仮定して導出されたものであり、定性的に、この増強効果を反映する。このため、データが式 2 で記述されたものと思われる。

【参考文献】

- (1) Fetters et al., *Chain Dimensions and Entanglement Spacings*, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; Mark, J. E., Ed.; Springer: Berlin, 2007; Chapter 25.
- (2) Matsumiya et al., *Macromolecules* **2015**, *48*, 7889.

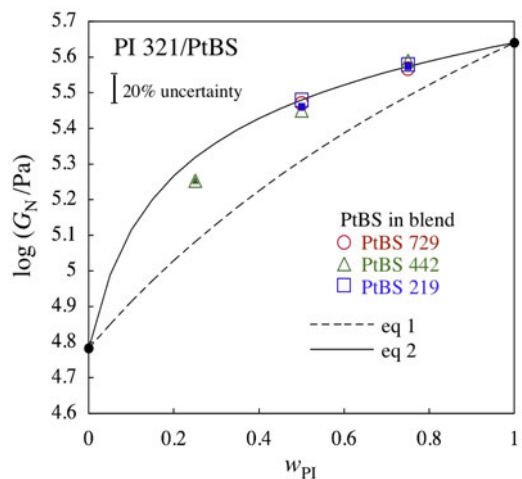


図 1. PI/PtBS ブレンドの絡み合い剛性率の組成依存性