

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550135

研究課題名(和文) 高分子のセグメント運動の相関長に対する分子論的考察

研究課題名(英文) Molecular Study on Correlation Length for Segmental Dynamics of Polymer Chain

研究代表者

松宮 由実 (MATSUMIYA, Yumi)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：00378853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：種々の高分子に対し、誘電緩和データと粘弾性データの比較から、高分子のセグメントサイズを見積もった。その結果は、先行研究で得られた結果と定量的に一致した。セグメント運動の詳細については現在解析中である。

また、相溶性高分子ブレンド系の粘弾性データから、絡み合いセグメントサイズを見積もった。その組成依存性をまとめた結果、従来(他種の)相溶性ブレンド系について提案されているブレンド則からは大きく逸脱していることが明らかとなった。このことは本研究で用いた高分子のペアが、顕著な相溶性を示す原因となる特殊な相互作用を有することに起因すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Segmental size for several polymer species is estimated from the dielectric and viscoelastic data for each polymer species. The result is quantitatively consistent with previous research. Details of the segmental mode are now under analysis. In addition, the entanglement spacing is estimated for the miscible polymer blend from its viscoelastic data. The entanglement spacing in the blend deviates from the conventional expectation, possibly due to a specific interaction between the polymer species that leads to a surprisingly high miscibility.

研究分野：高分子レオロジー

キーワード：粘弾性緩和 誘電緩和 相関長 セグメント

1. 研究開始当初の背景

非晶性ホモポリマーの局所 (セグメント) 運動は、ガラス転移温度(T_g)を超えた温度で活性化される。このため、セグメント運動はガラス転移現象と密接に関連している運動として、実験・理論の両面から広範囲にわたって研究が行われてきた。ガラス転移現象のモデルとして、Adam と Gibbs は協同運動領域 (cooperative rearrange region, CRR) という概念を導入した [Adam and Gibbs, *J. Chem Phys.* **43**, 139 (1965)]. ある運動単位 (高分子の場合モノマー単位) は、同一の CRR 内 (相関体積 $\sim \xi^3$) に存在する他の運動単位と協同的に運動しており、相関長 ξ は温度 T の低下とともに増大し、ある閾値を超えた時にガラス転移現象がおこると考えられている。Adam と Gibbs は個々の CRR の具体的な ξ やその領域内でのセグメント単位の運動性については議論していないが、個々の CRR が固有の速さの運動性を持ち、速い運動性を示す領域と遅い運動性を示す領域が混ざり合い、系全体として動的な不均一性をもつという考え方が近年主流になっている。この動的不均一性という概念は、実験的に直接観察された訳ではないが、粘弾性 (力学)、誘電緩和、核磁気共鳴(NMR)、熱的データなどで集積された知見と矛盾しない：これらの実験手法で観測される、 T_g 近傍でのセグメント緩和過程のモード広幅化 (熱レオロジー的複雑性) は、温度の変化による ξ の変化や動的不均一性の変化に帰着される。また、誘電緩和測定等で検出されるエージング(若返り)現象は、非平衡状態における ξ の時間発展と関係付けられる。

上記のセグメント・ダイナミクスの広幅化は、 $T \approx T_g$ 近傍のみで観察され、 $T > T_g$ では消失する。このような高温域ではセグメント緩和過程は熱レオロジー的に単純になり、緩和モード分布は温度に依存しない。このとき、セグメント緩和過程の時間—温度移動因子 $a_{T,S}$ は、鎖全体の運動を反映する終端緩和過程の $a_{T,G}$ に一致する。すなわち、高温域では、モノマー単位の動的協同性の空間スケール (ξ) は T に鈍感となり、熱レオロジー的単純性を示す。ガラス転移域での粘弾性セグメント緩和は、高分子鎖の主鎖骨格に沿って連続した 10 個程度のモノマー単位の分子内協同的なねじれ運動であることが、伸張複屈折測定より明らかにされている [Inoue and Osaki, *Macromolecules*, **29**, 1595(1996)]. しかしながら、 ξ と分子そのものを、実験的に、直接関係付けた例はあまり見あたらない。

このような状況下で、申請者らは、種々の分子量 M を持つ一連のアタクチックポリスチレン (PS) 同族体の誘電および粘弾性データの比較から、熱レオロジー的単純性を示す高温域 ($T \gg T_g$) における ξ を後述の分子論的な考察に基づき実験的に評価した [Matsumiya et al., *Macromolecules*, **44**, 4355–4365 (2011)] PS は主鎖骨格に垂直な永久電気

双極子(B型双極子)を有し、その局所運動は誘電緩和を誘起する。 $T \gg T_g$ では、誘電および粘弾性データに反映されるセグメント運動のモード分布は M にも T にも鈍感であった。従ってこの温度域では、 ξ は M , T に依存しない。詳細な実験から、誘電セグメント緩和時間 $\tau_s^{[e]}$ と粘弾性セグメント緩和時間 $\tau_s^{[G]}$ の比 $r(M) = \tau_s^{[e]}/\tau_s^{[G]}$ および誘電緩和強度 $\Delta\epsilon(M)$ の分子量依存性には臨界値 M^* ($\approx 2 \times 10^3$) が存在し、 $M < M^*$ では $r(M)$, $\Delta\epsilon(M)$ は M の増加と共に減少するが、 $M > M^*$ ではこれらの量は一定となることを見出した。この結果は M^* が CRR 体積 ξ^3 に対応することを示す。

粘弾性セグメント緩和は主鎖骨格に沿ったモノマーの分子内協同ねじれ運動を反映し、誘電セグメント緩和は分子内のみならず分子間の運動相関に影響されたモノマーの再配向運動を反映している。従って、 ξ が一定である高温域での $\Delta\epsilon(M)$, $r(M)$ の減少 ($M < M^*$) は分子間相関がより弱い分子内相関で置き換えられたためであり、また、 $M > M^*$ の範囲で $\Delta\epsilon(M)$, $r(M)$ が一定となるのは CRR 体積 ξ^3 内における置き換えが飽和したためであると考えられる。この考察に基づけば、相関長 ξ は分子量 M^* の PS 鎖の広がりとも一致し、 $\xi = 3\text{nm}$ と評価される [Matsumiya et al., *Macromolecules*, **44**, 4355–4365 (2011)]. この ξ 値に対応する相関モノマー単位数は約 20 個となり、従来想定されてきたセグメントサイズと同程度である。さらに、粘弾性および誘電データの緩和モード分布の類似性から、同一分子内での協同的なねじれ運動の速さとモード分布は、異なる鎖に属するセグメントについての分子間相関に支配されていることが示唆された。

分子量そのものをプローブとする上記の解析により、B型双極子を有する任意の非晶性高分子について、誘電および粘弾性データから直接かつ簡便に ξ を評価できる。また、異種高分子の相溶性ブレンドについても、この解析によって、ブレンド中の各成分の ξ を評価できると期待される。

2. 研究の目的

種々の化学構造を持つ高分子およびその相溶性ブレンドに対し、誘電および粘弾性測定で検出されるセグメント緩和時間の比 $r(M) = \tau_s^{[e]}/\tau_s^{[G]}$ および誘電緩和強度 $\Delta\epsilon(M)$ を上記の考察に基づいて解析してセグメント運動の相関長 ξ (協同運動領域サイズ) を実験的に評価する。さらに、得られた結果を連結ねじれ振動子モデル [Tobolsky and Aklonis, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1970(1964)]などと比較して分子内および分子間の運動相関の差を解明し、緩和モード分布、相関長と化学構造の間の関係を検討する。

3. 研究の方法

B型双極子を有する高分子を、真空ライン

中にて合成する。各高分子について、オリゴマー域からポリマー域までの種々の分子量をもつ試料を合成する。溶解-再沈殿・分別法により精製し、分子量分布の狭い試料を得る。ゲル透過クロマトグラフィーに光散乱検出器を組み合わせた装置を用いて、得られた試料の分子量と分子量分布を決定する。それぞれの試料について、示差走査熱量計により、ガラス転移温度 T_g を決定する。

上記の各試料に対して、 T_g より高温域において、電場の角周波数 ω の関数として動的誘電率 $\epsilon'(\omega)$ 、誘電損失 $\epsilon''(\omega)$ を測定する。得られた $\epsilon'(\omega)$ 、 $\epsilon''(\omega)$ データに温度-時間換算則を適用し、基準温度 T_r における誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ と誘電セグメント緩和時間 $\tau_e^{[S]}$ を決定する。さらに、各試料に対して、歪制御型レオメーターを用いて粘弾性測定も行なう。誘電測定と同様に、 T_g より高温域において貯蔵および損失剛性率 G' 、 G'' を測定し、ガラス-ゴム転移領域から流動領域に至る幅広い周波数域をカバーする合成曲線を得る。誘電データとおなじ基準温度 T_r における粘弾性セグメント緩和時間 $\tau_G^{[S]}$ を決定する。

さらに、相溶性ブレンド系についても同様に誘電および粘弾性測定を行なう。また、複屈折光学系を自作し、これをレオメーターに取り付けて、流動光学測定も行なう。粘弾性データと流動光学データを組み合わせて、ブレンド成分の複素剛性率 G^* を求め、この G^* データから、ブレンド成分の粘弾性セグメント緩和時間 $\tau_G^{[S]}$ を決定する。また、ブレンド系の誘電データから、これらの成分の誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ と誘電セグメント緩和時間 $\tau_e^{[S]}$ を決定する。得られた $\tau_G^{[S]}$ 、 $\tau_e^{[S]}$ 、および $\Delta\epsilon$ データに対して同様の解析を行なってブレンド中におけるこれらの成分のセグメント運動の相関長 ξ を決定し、バルク状態での ξ と比較して、相関長に与えるブレンドの効果を検討する。さらに、非線形粘弾性についても検討をおこなう。

4. 研究成果

種々の高分子に対し、誘電緩和データと粘弾性データの比較から、高分子のセグメントサイズを見積もった。その結果は、先行研究で得られた結果と定量的に一致した。セグメント運動の詳細については現在解析中である。

ポリイソプレン(PI)とポリ(*t*-ブチルスチレン)(PtBS) はそれぞれの T_g と絡み合い長が大きく異なるが、広範囲な温度域で相溶することが知られている。線形粘弾性域では、局所緩和は高 T_g をもつ PtBS に支配されるため、PI の Rouse 緩和は PtBS により遅延されるが、終端緩和の時間域はあまり影響されない。このため、PI/PtBS ブレンド中での PI の絡み合い平坦部は不明瞭となる。本研究では、種々の成分分子量、組成をもつ絡み合い PI/PtBS ブレンド系と、対応する(非絡み合い)Rouse PI/PtBS ブレンド系の比較により、ブレンド

の平坦部弾性率と絡み合い長を見積もった。その結果、本 PI/PtBS ブレンドの絡み合い長は、従来(他種の高分子種の)相溶性ブレンド系について提案されているブレンド系からは大きく逸脱していることが明らかとなった。このことは、おそらく PI と PtBS の間の(顕著な相溶性を発現させる)特殊な相互作用に起因すると考えられる。

さらに、PI、PtBS 各成分の分子量と組成を適切に選ぶことにより、ブレンド中の PI 成分と PtBS 成分が同じ終端緩和時間 τ を持つようなブレンド系を調製した。このブレンド系は、単分散ホモポリマー系に類似の線形粘弾性応答を示した。PI、PtBS 各成分鎖はいずれも十分に大きな絡み合い数を持ち、それぞれの単分散バルク状態ではいずれも大変形下で強いダンピング挙動を示すが、この PI/PtBS ブレンド系の非線形ダンピングはそれより弱く、Doi-Edwards モデルの予測に近いことが明らかとなった。この、PI/PtBS ブレンド系での非線形ダンピングの抑制は、PI 成分と PtBS 成分それぞれの Rouse 収縮時間の差を反映していると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- (1) Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, T. Inoue, O. Urakawa, C.-Y. Liu, E. van Ruymbeke, and H. Watanabe, Dielectric and Viscoelastic Behavior of Star-Branched Polyisoprene: Two Coarse-Grained Length Scales in Dynamic Tube Dilution, *Macromolecules*, **47**, 7637-7652 (2014). DOI: 10.1021/ma501561y
- (2) E. van Ruymbeke, V. Shchetnikava, Y. Matsumiya, and H. Watanabe, Dynamic Dilution Effect in Binary Blends of Linear Polymers with Well-Separated Molecular Weights, *Macromolecules*, **47**, 7653 – 7665 (2014). DOI: 10.1021/ma501566w
- (3) A. Lee, H. Watanabe, Y. Matsumiya, K.-H. Choi, K. H. Ahn, and S. J. Lee, Dielectric Characterization of Pigment Inks for Electrohydrodynamic Jet Printing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 17445–17453 (2014). DOI: 10.1021/ie5031437
- (4) Y. Masubuchi, Y. Matsumiya, and H. Watanabe, Test of Orientation/Stretch-Induced Reduction of Friction via Primitive Chain Network Simulations for Polystyrene, Polyisoprene, and Poly(*n*-butyl acrylate), *Macromolecules*, **47**, 6768–6775 (2014). DOI: 10.1021/ma5016165
- (5) Y. Matsumiya and H. Watanabe, Dielectric and Viscoelastic Behavior of low-M Linear Polyisoprene Blended in Long Matrix, *J. Soc. Rheol. Japan*, **42**, 235–244 (2014). DOI: 10.1678/rheology.42.235

- (6) Y. Masubuchi, Y. Matsumiya, H. Watanabe, G. Marrucci, and G. Ianniruberto, Primitive Chain Network Simulations for Pom-pom Polymers in Uniaxial Elongational Flows, *Macromolecules*, **47**, 3511–3519 (2014). DOI: 10.1021/ma500357g
- (7) K. Horio, T. Uneyama, Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, and H. Watanabe, Rheo-Dielectric Responses of Entangled *cis*-Polyisoprene under Uniform Steady Shear and LAOS, *Macromolecules*, **47**, 246–255 (2014). DOI: 10.1021/ma402100t
- (8) H. Watanabe, Y. Matsumiya, and E. van Ruymbeke, Component Relaxation Times in Entangled Binary Blends of Linear Chains: Reptation/CLF along Partially or Fully Dilated Tube, *Macromolecules*, **46**, 9296–9312 (2013). DOI: 10.1021/ma4018795
- (9) Q. Huang, N. J. Alvarez, Y. Matsumiya, H. K. Rasmussen, H. Watanabe, and O. Hassager, Extensional Rheology of Entangled Polystyrene Solutions Suggests Importance of Nematic Interactions, *ACS Macro Letters*, **2**, 741–744 (2013). DOI: 10.1021/mz400319v
- (10) Y. Matsumiya, K. Kumazawa, M. Nagao, O. Urakawa, and H. Watanabe, Dielectric Relaxation of Monodisperse Linear Polyisoprene: Contribution of Constraint Release, *Macromolecules*, **46**, 6067–6080 (2013). DOI: 10.1021/ma400606n
- (11) Y. Matsumiya, H. Watanabe, A. Takano, and Y. Takahashi, Uniaxial Extensional Behavior of (SIS)_p-type Multiblock Copolymer Systems: Structural Origin of High Extensibility, *Macromolecules*, **46**, 2681–2695 (2013). DOI: 10.1021/ma3026404
- (12) Y. Masubuchi, T. Yaoita, Y. Matsumiya, H. Watanabe, G. Ianniruberto, and G. Marrucci, Stretch/orientation induced acceleration in stress relaxation in coarse-grained molecular dynamics simulations, *J. Soc. Rheol. Japan*, **41**, 35–37 (2013). DOI: 10.1678/rheology.41.35
- (13) Y. Matsumiya, Q. Chen, A. Uno, H. Watanabe, A. Takano, K. Matsuoka, and Y. Matsushita, Dielectric behavior of Styrene-Isoprene (SI) diblock and SIIS triblock copolymers: Global dynamics of I blocks in spherical and cylindrical domains embedded in glassy S matrix, *Macromolecules*, **45**, 7050–7060, (2012). DOI: 10.1021/ma301453b
- (14) Q. Chen, Y. Matsumiya, T. Iwamoto, K. Nishida, T. Kanaya, H. Watanabe, A. Takano, K. Matsuoka, and Y. Matsushita, Dielectric Behavior of Guest *cis*-Polyisoprene Confined in Spherical Microdomain of Triblock Copolymer, *Macromolecules*, **45**, 2809–2819 (2012). DOI: 10.1021/ma3001687
- (15) Q. Chen, Y. Matsumiya, and H. Watanabe, Dynamics in Miscible Blends of Polyisoprene and Poly(*p*-*tert*-butyl styrene): Thermo-Rheological Behavior of Components, *Polymer J.* **44**, 102–114 (2012). DOI: 10.1038/pj.2011.33
- (16) Y. Masubuchi, Y. Matsumiya, H. Watanabe, S. Shiromoto, M. Tsubuchi, and Y. Togawa, Primitive chain network simulations for comb-branched polymer under step shear deformations, *Rheol. Acta*, **51**, 193–200 (2012). DOI: 10.1007/s00397-011-0574-x
- [学会発表] (計 13 件)
- (1) Y. Matsumiya, H. Watanabe, E. van Ruymbeke, Component relaxation times in entangled binary blends of linear chains: Reptation/CLF along partially or fully dilated tube, 第 62 回日本レオロジー討論会, 2014 年 10 月 15 日, AOSSA(福井市).
- (2) Y. Matsumiya, H. Watanabe, E. van Ruymbeke, Component relaxation times in entangled binary blends of linear chains: Reptation/CLF along partially or fully dilated tube, The Society of Rheology 86th Annual Meeting, 2014 年 10 月 6 日, Philadelphia (USA).
- (3) Y. Matsumiya, T. Uneyama, Y. Masubuchi, H. Watanabe, Rheo-Dielectric Behavior of Entangled *cis*-Polyisoprene under Uniform Steady Shear and LAOS, 6th Pacific Rim Conference on Rheology, 2014 年 7 月 21 日, Melbourne (Australia).
- (4) Y. Matsumiya, T. Uneyama, Y. Masubuchi, H. Watanabe, Rheo-Dielectric Responses of Entangled *cis*-Polyisoprene under Uniform Steady Shear and LAOS, 9th Annual European Rheology Conference, 2014 年 4 月 10 日, Karlsruhe (Germany).
- (5) Y. Matsumiya, Enormous Elongation of (SIS)_n type Multiblock Copolymers, Kyoto-Beihang-DTU Symposium –Dynamics and Rheology of Polymer Melts and Solution–, 2014 年 4 月 3 日, Lyngby (Denmark). 招待講演
- (6) Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, H. Watanabe, Q. Huang, H. K. Rasmussen, N. J. Alvarez, O. Hassager, Stress relaxation of entangled polystyrene solution after constant-rate, uniaxial elongation, The Society of Rheology 85th Annual Meeting, 2013 年 10 月 14 日, Montreal (Canada).
- (7) Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, H. Watanabe, Q. Huang, H. K. Rasmussen, N. J. Alvarez, O. Hassager, Stress relaxation of entangled polystyrene solution after constant-rate, uniaxial elongation, 第 61 回レオロジー討論会, 2013 年 9 月 26 日, 山形大学 (米沢市)
- (8) Y. Matsumiya and H. Watanabe, Viscoelastic and dielectric tests of segmental dynamics in

type-B Polymers, 8th Annual European Rheology Conference, 2013 年 4 月 4 日, Leuven (Belgium).

- (9) Y. Matsumiya and H. Watanabe, Viscoelastic and Dielectric Tests of Segmental Dynamics in Type-B Polymers, The Society of Rheology 84th Annual Meeting, 2013 年 2 月 12 日, Pasadena (USA).
- (10) 松宮由実, "(SIS)_n 型マルチブロック共重合体が示す高伸張性", 第 80 回高分子材料セミナー, 2013 年 1 月 18 日, 日本材料学会 (京都市) 招待講演
- (11) 松宮由実, 「高分子ダイナミクスとレオロジー」山形大学テニュアトラックシンポジウム, 2012 年 10 月 12 日, 山形大学 (米沢市) 招待講演
- (12) 松宮由実, 渡辺宏, "(SIS)型 undecablock 共重合体が示す高伸張性と構造", 第 60 回レオロジー討論会, 2012 年 9 月 27 日, 名古屋大学(名古屋市).
- (13) Y. Matsumiya, H. Watanabe, Rheological Behavior of (SIS)_p-Type Multiblock Copolymer Solution, International Congress on Rheology 2012, 2012 年 8 月 10 日, Lisbon (Portugal).

[図書] (計 2 件)

- (1) H. Watanabe, Y. Matsumiya, K. Horio, Y. Masubuchi, and T. Uneyama, Rheo-Dielectric Behavior of Soft Matters, in Non-Equilibrium Soft Matter Physics, vol.4, edited by S. Komura and T. Ohta, Chapter 2 (pp 37-87), World Scientific (Singapore), 2012.
- (2) H. Watanabe, Y. Matsumiya, Q. Chen, and W. Yu, Rheological Characterization of Polymeric Liquids. In: Matyjaszewski K and Möller M (eds.) Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol 2, pp. 683–722. Amsterdam: Elsevier BV, 2012.

[その他]

ホームページ等

<http://rheology.minority.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松宮 由実 (MATSUMIYA, Yumi)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：00378853