6本の枝をもつ星形ポリスチレンと その濃厚溶液の粘弾性的性質*

升田 利史郎** 斎藤 鷹逸郎***
太田 靖彦*** 小野木 重治****

Viscoelastic Properties of Star-Shaped Polystyrenes Having Six Branches and Their Concentrated Solutions

by

Toshiro MASUDA, Yoichiro SAITO, Yasuhiko OHTA and Shigeharu ONOGI
(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

The viscoelastic properties of star-shaped polystyrenes having six branches and their solutions were measured and compared with those of four-branch and linear polystyrenes. The dependence of the rheological parameters, such as zero-shear viscosity η_0 and steady-state compliance J_e^0 , on the molecular weight and concentration were discussed. At a constant molecular weight, η_0 decreases with increasing number of branches in the polymer molecule. Molecular weight dependence of η_0 for branched polystyrenes having a constant molecular weight of branch, is very similar to that for comb-shaped and randomly branched polystyrenes. J_e^0 clearly depends on the molecular weight even in the entanglement region, and the critical concentration evaluated from J_e^0 is two times higher than that from η_0 for branched polystyrenes.

(Received Jan. 16, 1973)

1 結 言

われわれは先に4本の枝をもつ星形ポリスチレンを用いて、その粘弾性的性質を測定し、それらの分子量および濃度依存性を線状高分子と比較した。その結果から種々の粘弾性パラメータに及ぼす枝分かれの影響に関して多くの新しい知見を得た。

本研究では6本の枝をもつ星形ポリスチレンを合成し、その溶融物および濃厚溶液の粘弾性を測定し、4本に枝分かれした星形ポリスチレンおよび線状ポリスチレンの測定結果と比較する。さらに粘弾性の種々のパラメータの分子量および濃度依存性が、星形枝分かれ高分子における枝の数によってどのように変化するかを明らかにする。

2 実 験

6本に枝分かれしたポリスチレン試料は単分散ポリスチリルアニオンを phosphonitric chloride の cyclic trimer にカップリングすることによって得られ

た。比較に用いた4本の枝分かれ高分子 (LB-series) は、ポリスチリルアニオンを SiCl_4 にカップリングさせることによって、線状ポリスチレンはアニオン重合および塊状重合によって得られた。本研究で用いた試料の parent polymer (一本の枝に相当する) の分子量 M_s 、6本の枝分かれポリスチレンの数平均および重量平均分子量、それらの比 M_w/M_n 、coupling ratio P (星形高分子の枝の数の平均) およびシクロヘキサン中34.5℃における極限粘度数 $[\eta]_0$ の値を Table I に示した。ここで重量平均分子量 M_w は、浸透圧測定により求めた数平均分子量 M_n に GPC 測定結果より数値計算して求めた M_w/M_n の値を乗じて得た。

粘弾性的性質の濃度依存性の研究には、試料 LS1 の10, 20, 30, 50および70 wt %溶液を用いた。また分子量依存性をみるためにはその他の試料の50 wt %溶液と LS1, LS6 および LS11 の Bulk 試料を用いた。溶剤にはカネクロール500を用いた。溶液の調整は適量の高分子と溶剤を二塩化メチレンに均一に溶解したのち、二塩化メチレンを完全に蒸発させる方法で行なった。

動的粘弾性の測定には、回転円筒形レオメータを用

* 原稿受理 昭和48年1月16日

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

*** 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

**** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

いた。測定温度範囲は 6~180℃, 周波数範囲は, $5 \times 10^{-3} \sim 0.5$ Hz である。種々の温度で測定された貯蔵剛性率 $G'(\omega)$ および損失剛性率 $G''(\omega)$ の周波数依存性曲線を, 時間-温度の重ね合せの原理に従って重ね合わせることによって合成曲線とした。基準温度は Bulk 試料では 160℃ を, 50 wt % 溶液では 50℃ を, 濃度依存性をみるとときには Bulk 試料が 160℃ でもつ自由体積率 f が 0.0608 となる温度とした。移動係数 a_T は, WLF 形の温度依存性を示し, 枝の数によらなかった。

3 結果と考察

図には示さないが, 50 wt % 溶液における粘弾性関数の周波数依存性において, はほぼ同じ分子量をもち, 枝の数とその長さの異なる二つの試料, LS 13 ($P=3.5$) と LS 8 ($P=6$) を比べたとき, 前者の最長緩和時間が約 20 倍後者のそれよりも長い。このように枝の数の増加とともに最長緩和時間が著しく短くなることは, すでにわれわれの星形ポリスチレンの研究および藤本らの櫛形ポリスチレンの研究によっても示されている。

流動領域における高分子液体の性質は, 零せん断粘度 $\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G''/\omega)$ および定常状態コンプライアンス, $J_s^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G'/G'^2) = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G'/\omega^2 \eta_0^2)$ で表わされる。Fig. 1 には種々の枝の数をもったポリスチレンの 50 wt % 溶液の零せん断粘度 η_0 の 50℃ における分子量依存性を示した。この図で○印は $\bar{P}=6.0$ の, ●, ●印は $\bar{P}=3.6$ の, ●印は線状の試料に対する結果を示している。線状ポリスチレン試料では測定された分子量範囲で η_0 は $M_w^{3.5}$ に比例している。しかしながら $\bar{P}=3.6$ の星形ポリスチレン試料では分子量の増加とともに

Fig. 1. Molecular weight dependence of zero-shear viscosity for the 50 wt % solutions of star polystyrenes at 50°C. ●, linear polystyrenes; ●, four-branch polystyrenes; ○, six-branch polystyrenes.

に分子量依存性が強くなり, $\log \eta_0$ 対 $\log M_w$ のこう配が 3.5 から 4.5 へと変化する。 $\bar{P}=6.0$ の星形ポリスチレンでは $M_w > 4.0 \times 10^5$ の範囲で η_0 は M_w の 3.5 乗に比例する。図中の点線 (a), (b) は, 星形高分子の枝の分子量 M_s が, それぞれ, 15 万および 10 万であるとして, 枝の数を増加させたときの η_0 の M_w 依存性を示している。ここで線状高分子は $P=2.0$ であるとして分子量としてそれぞれ 30 万, 20 万に相当する点を選んだ。この挙動は枝の長さが一定でその数を増加させたときの櫛形ポリスチレンの η_0 対 M_w およびランダムに枝分かれしたポリスチレンの同様の関係に非常によく似ている。枝分かれ高分子の粘度が同じ分子量をもつ線状高分子の粘度の g_s^7 倍となるとする Bueche の理論は, 線状高分子の粘度が分子量の 3.5 乗に比例するとき, M_w の代わりに $g_s^2 M_w$ に対して粘度をプロットすることによって検討される。その結果を Fig. 2 に示した。 η_0 が $M_w^{3.5}$ に比例する範囲では, g_s^2 で補正した分子量を用いれば, 星形ポリスチレンの η_0 の値は線状高分子に対する直線にはば一致

Fig. 2. Zero-shear viscosity logarithmically plotted against corrected molecular weight. The solid line represents the data for linear polystyrenes. The marks are same as in Fig. 1.

する。しかしながら $\eta_0 \propto M_w^{4.5}$ となる分子量の領域ではこの方法では η_0 対 M_w の関係を換算することができない。これと同様の結果は櫛形ポリスチレンについても得られている。鈴木らは星形ポリスチレン溶融物の粘度が $g_s^2 M_w = 3.0 \times 10^5$ 以上で線状高分子のそれより高くなることを報告している。ここに報告した 50 wt % 溶液では $g_s^2 M_w = 6.0 \times 10^5$ 付近で同様の現象がみられる。一方, $\bar{P}=3.6$ および 6.0 の星形ポリスチレンの溶融物では, M_w を $g_s^2 M_w$ でおきかえても線状高分子の結果に重ならない。

Fig. 5 には 50 wt % 溶液の 50℃ における J_s^0 の分子量依存性を示した。線状高分子の場合には, 臨界分子

Fig. 3. Molecular weight dependence of steady-state compliance for 50 wt % solutions of star polystyrenes at 50°C. The marks are same as in Fig. 1.

量またはそれに近い分子量以上では、 J_e^0 は分子量によらないことが知られている。しかしながらこの図から明らかなように、星形ポリスチレンでは臨界分子量よりも相当高い分子量範囲で J_e^0 は M_w に比例して増加している。Fig. 3 に示した試料の $G'(\omega)$ 対 ω 曲線はいずれも明りょうなゴム状平坦領域を示し、それらの分子量が臨界分子量より高いことが確かめられる。●、●印で示した P が 3.5 に近い星形ポリスチレンでは、さらに分子量が増加すると J_e^0 は一定値に近づく。 J_e^0 の分子量依存性がなくなる分子量は、 η_0 の M_w 依存性において η_0 が $M_w^{3.5}$ から $M_w^{4.5}$ に比例するようになる分子量に一致している。星形高分子の M_w の代わりに $(2/P)M_w$ を横軸にとって Fig. 3 をかき直すと、枝の数によらず星形高分子の J_e^0 は同じ直線上にのる。しかしその値は、線状高分子に対する直線とは一致せず、より低い値を示す。

G'' の周波数依存性曲線を積分することによって求めるからみ合いコンプライアンス J_{eN}^0 の値は、星形ポリスチレン 50 wt % 溶液では、 M_w の増加とともにわずかに減少しながら一定値に近づく。その一定値は線状高分子の 50% 溶液と J_{eN}^0 の値に等しい。

Fig. 4 には線状ポリスチレン L50 (●印, $M_w = 2.98 \times 10^5$) 4 本の枝分かれ星形ポリスチレン LB17 (●印, $M_w = 4.07 \times 10^5$) および 6 本の枝分かれ星形ポリスチレン LS1 (○印, Table I) の η_0 の濃度依存性を示した。これらのプロットはそれぞれこう配 1.0 と 6.0 の二直線で近似できる。それらの交点より求めた臨界濃度 c_0 は L50, LB17, LS1 についてそれぞれ、0.18, 0.23, 0.41 g/ml である。L50 の c_0 に M_n を、星形ポリスチレンのそれに $2M_g$ をかけた値は 4.97×10^4 , 4.51×10^4 および 4.83×10^4 となりほぼ一定となる。

Fig. 5 には Fig. 4 と同じ試料に対する J_e^0 の濃度依存性を示した。L50, LB17, LS1 の結果はいずれもある濃度以上で $J_e^0 \propto (w_2\rho)^{-2-3}$ となることを示してい

Fig. 4. Concentration dependence of zero-shear viscosity for solutions of star polystyrenes at $f=0.0608$. ●, linear polystyrene L50; ●, four-branch polystyrene LB17; ○, six-branch polystyrene LS1.

Table I. Weight- and number-average molecular weights, their ratios, coupling ratios, and intrinsic viscosities of the star-shaped polystyrenes.

Sample	M_g (OS)	M_n (OS)	$\frac{M_w}{M_n}$ (GPC)	M_w	P	$(\eta)_0^*$
LS 8	1.37×10^5	7.91×10^5	1.29	1.02×10^6	5.8	0.496
LS 7	1.17 "	7.31 "	1.21	8.85×10^5	6.2	0.470
LS 11	1.06 "	6.44 "	1.26	8.11 "	6.1	0.426
LS 1	5.89×10^4	3.61 "	1.18	4.26 "	6.1	0.301
LS 6	3.95 "	2.45 "	1.29	3.16 "	6.2	0.268
LS 5	2.31 "	1.44 "	1.32	1.90 "	6.2	0.205
LS 13	2.47×10^5	8.58 "	1.29	1.11×10^6	3.5	0.604

* dl/g, in cyclohexane at 34.5°C

Fig. 5. Concentration dependence of steady-state compliance for solutions of star polystyrenes at $f=0.0608$. The marks are same as in Fig. 4.

る。低い濃度では $J_e^0 \propto (w_2\rho)^{-1}$ である。その境界の濃度は、L50 では 0.18 g/ml, LB17 では 0.47 g/ml, LS1 では 0.83 g/ml となり、 η_0 対 $w_2\rho$ 関係から求

めた c_0 とは L50 では一致し、星形ポリスチレンでは 2 倍となっている。熔融物の J_e^0 の値は L50, LS1 では濃厚溶液の値の延長上にあるが LB17 では異常に高い値を示す。この理由はいまだ明らかではないが、LB17 が 3 本と 4 本の枝に分かれ高分子の混合物であることからくるのかも知れない。Fig. 7 より求められた、 $J_e^0 \propto (w_2 \rho)^{-1}$ から $J_e^0 \propto (w_2 \rho)^{-2}$ に移行する濃度は、枝の数 P とよく比例する。このことは Fig. 5 が $(2/P)M$ で重ね合わせることができるという事実とくらべて非常に興味深い。

J_{eN}^0 の値は枝の数には全く依存せず、線状高分子と同様に、 $(w_2 \rho)^{-2}$ に比例する。

(昭和47年10月17日 第20回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Masuda, T., Y. Ohta, and S. Onogi, *Macromolecules*, **4**, 763 (1971).
- 2) 升田利史郎, 太田靖彦, 南出昌彦, 小野木重治, *材料*, **21**, 436 (1972).
- 3) Onogi, S., T. Masuda, and K. Kitagawa, *Macromolecules*, **3**, 109 (1970).
- 4) Fujimoto, T., H. Narukawa, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **3**, 57 (1970).
- 5) Fujimoto, T., H. Kajiura, M. Hirose, and M. Nagasawa, *Polym. J.*, **3**, 181 (1972).
- 6) Masuda, T., Y. Nakagawa, Y. Ohta, and S. Onogi, *Polym. J.*, **3**, 92 (1972).
- 7) Bueche, F., *J. Chem. Phys.*, **40**, 484 (1964).
- 8) 鈴木竜之, A. J. Kovacs, 第20回高分子学会年次大会講演要旨集, 第2分冊, p. 450 (1971).

(437頁より)

Journal of Polymer Science, Part A2, Vol. 10

113. Effect of Low Molecular Weight Compounds on the Relaxation Behavior of Poly(2-hydroxyethyl Methacrylate) in the Glassy State and in the Transition Region from the Glassy to the Rubber-like State, J. Kolarik and J. Janacek, 11.
114. Creep and Other Tensile Properties of Rubber Cross-Linked by Dicumyl Peroxide, L. A. Woof and G. W. Bullman, 43.
115. Photoelastic Studies of Polymers and Copolymers in the Rubbery State, R. J. Morgan and L. R. G. Treloar, 51.
116. Computerized Measurement of Viscoelastic Properties of Macromolecular Solutions: Frequency Dependence over an Extended Range of Solvent Viscosity, D. J. Massa and J. L. Schrag, 71.
117. Ultimate Tensile Properties of Elastomers. VII. Effect of Crosslink Density on Time-Temperature Dependence, T. L. Smith and W. H. Chu, 133.
118. A Semi-Empirical Approach to the Viscosities of Polyelectrolyte Solutions, L. Yuan, T. J. Dougherty, and S. S. Stivala, 171.
119. Viscoelastic Properties of Crosslinked Solutions of Poly(2-Hydroxymethyl Methacrylate) in Diethylene Glycol. VI. Comparison with Poly(butyl Methacrylate) and Poly(butyl Acrylate) Networks Crosslinked to Very Low Degrees, J. Janáček and J. D. Ferry, 345.
120. Fracture of Tendon Collagen, V. Yannas and C. Huang, 577.
121. Molecular Fracture in Natural Rubber during Tensile Testing at Low Temperatures, R. Natarajan and P. E. Reed, 585.
122. Quantitative Structural Characterization of the Mechanical Properties of Poly(ethylene Terephthalate), R. J. Samuels, 781.
123. Influence of Entanglements on Viscoelastic Properties of Polyisoprenes, V. Barešová, L. Szilágyi, and F. Danusso, 945.
124. Steady Flow Measurements on Moderately Concentrated Solutions of Poly(sodium acrylate), M. Sakai, I. Noda, and M. Nagasawa, 1047.
125. Viscoelastic Properties and Flow of Narrow Distribution Polybutadienes and Polyisoprenes, G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, Yu. G. Yanovskii, E. K. Borisenkova, B. V. Yarlykov, and G. V. Berezhnaya, 1061.
126. Anisotropy of Mechanical and Dielectric Relaxation in Oriented Poly(ethylene Terephthalate), G. R. Davies and I. M. Ward, 1153.
127. Plastic Deformation of Polypropylene. IV. Wide-Angle X-Ray Scattering in the Neck Region, N. Morosoff and A. Peterlin, 1237.

(445頁へ)