Self-Diffusion and Viscoelasticity in Concentrated Polymer Systems.

II. Self-Diffusion Coefficients

by

Hiroshi FUJITA and Yoshiyuki EINAGA*

Department of Macromolecular Science, Osaka University,
Toyonaka, Osaka 560

Self-diffusion coefficients D_s of chain molecules in highly entangled polymers were derived as a function of polymer molecular weight M and mass concentration c_p , considering the "noodle effect", i.e., the frictional resistance exerted on a moving chain by entangling chains, and postulating that flexible polymers in such systems wriggle as if they were in dilute solution (free chain model). For concentrated solutions of a monodisperse polymer, D_s corrected for the segment friction coefficient is proportional to $c_p^{-1.5}M^{-2.5}$. The corresponding results for binary blends of homologous monodisperse polymers are favorably compared with published data.

高分子濃厚系における自己拡散と粘弾性

Ⅱ．自己拡散係数

藤田 博・栄 永 義 之*

(原稿受理: 1984年2月21日)

1. 緒 言

第Ⅰ報¹⁾において、単分散高分子濃厚溶液または融体における高分子鎖の自己拡散係数 D_s が、分子量 M の増大につれて、 $D_s \propto M^{-1}$ から $D_s \propto M^{-2.5}$ へと次第に分子量依存性を変えていくことを見た。我々は、 $D_s \propto M^{-2.5}$ は M が M_e に比べてかなり大きい領域を支配する関係と考える。ここで、 M_e は系の定常粘度 η_0 の M 依存性に鎖のからみ合いの影響が出始める M の値である。現在、 M_e より十分大きい M の領域での D_s のデータは数少ないので、我々の考えは推測の域を出ない。もっとも、第Ⅰ報で述べたように、 $D_s \propto M^{-2.5}$ はよく知られた粘度則 $\eta_0 \propto M^{3.4}$ から予測できる関係である。これに対して、de Gennes²⁾ に始まるレプティション理論または管模型理論は $D_s \propto M^{-2}$ を予測する。管模型による Doi-Edwards^{3)~5)} のレオロジー理論はこの結果に対応して $\eta_0 \propto M^3$ を与える。最近、 $\eta_0 \propto M^{3.4}$ を導くため、管模型理

論を改良しようとするいくつかの試みが発表されたが^{6)~8)}、いずれも満足なものとは言い難い。Graessley⁹⁾ は総報の中で、鎖に対する管の束縛を緩め、管からの鎖の逸脱を認めることによって管模型理論を修正しようとした。しかし、彼の方法では鎖のレプティション運動は保持されたままであり、結果は本質的に Doi-Edwards 理論と変わらない。ここでは全く異なった観点から鎖の運動を取り扱うことにする。

管模型理論では、素鎖(高分子鎖を粗視化したもの)は管の軸(分子軸)に沿ってのみ運動(レプティション)することを許される。この運動は鎖に含まれるすべてのセグメントが共同的に、同時に、同一方向に動くことを強制する。からみ合いは鎖の運動に対してそれほど強い制限を与えるものであろうか? これが我々の基本的な疑問である。実在の高分子濃厚系では、からみ合い点間の鎖はかなり長く、からみ合いがこの鎖に対してレプティション以外の運動を許さぬほど強い拘束力を持つとは考えにくい。屈曲性高分子の本質的な点は、セグメント(Kuhn セグメント)の

* 大阪大学理学部高分子学科 〒560 豊中市待兼山町1-1

向きに相関がなく、鎖が全体としてできるだけランダムな形態を取ろうとすることである。したがって、近接セグメント間は別として、遠距離のセグメントの運動方向の間には相関がないと考えるのが自然であろう。また、系内のすべての鎖は絶えず運動しており、からみ合い点は生成、消滅を繰り返す。このことは鎖に対するからみ合いの拘束を弱める働きをするだろう。

以上の考察から、我々は屈曲性高分子の濃厚系におけるからみ合いの拘束はレプテーション理論が前提としているほど強いものではなく、高分子鎖は稀薄溶液中と同様、自由なかなり等方的なランダム運動をしているという観点に立つ。ただし、からみ合い系の中での1本の鎖の運動は共同的にその周りの鎖を動かし、そのためにかなりのエネルギー損失が生じるに違いない。ここではこの現象を“うどん効果”と呼ぶ。この効果はかつて高分子濃厚系の分子運動論の中心的課題であったが、今のところなぜか無視されている。本論文では、物理的直観に基づいたいくつかの仮定を導入し、“うどん効果”の近似的定式化を試みる。

2. 理 論

2・1 単分散系

まず、鎖長 N の高分子鎖から成る単分散系（濃厚溶液、融体いずれでもよい）を考える。Fig. 1において、太線は着目する鎖、細線はそれにかからんだ鎖、更にそれにかからんだ鎖を表す。一つの鎖の中で隣り合うからみ合い点間の平均鎖長を N_e とすると、 $N_e < N$ なる条件が成り立っている。 N_e は系内の高分子の質量濃度 c_p の関数である。上に述べた我々の考えに従い、鎖は自由鎖として拡散すると仮定しよう。こうすると、Einsteinの関係によって D_s は

$$D_s^{-1} = \zeta N / kT \quad (1)$$

によって表される。 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度を表す。 ζ はセグメント当たりの摩擦係数であるが、一つの平均値とみなす必要がある。なぜなら、からみ合い点でのセグメントとそれ以外のセグメントでは摩擦係数が異なるはずだからである。からみ合いのないセグメントの摩擦係数を ζ_0 、からみ合いによって生じる余分な ζ への寄与を ζ_e で表す。1本の鎖について $(N/N_e) - 1$ のからみ合い点があるので、 ζ は

$$\zeta = \frac{1}{N} \left[\zeta_0 N + \zeta_e \left(\frac{N}{N_e} - 1 \right) \right] \quad (2)$$

Fig. 1 Schematic drawing of entangled polymer chains. The heavy line represents a chain moving with a speed u relative to the surrounding chains. The larger circle defines the edge of the velocity field caused by a moving chain. The segments contained within the dashed circle contribute to the “noodle effect.”

で与えられる。 ζ_0 は c_p のみの関数、 ζ_e は N と c_p の関数である。

さて、太い鎖が速度 u で並進せしめられるとき、からみ合い点でのセグメント間の相互作用によって細い鎖に運動が生じ、これが受ける摩擦が太い鎖に抵抗を及ぼす。太い鎖に働く“うどん効果”はこの抵抗に打ち勝つための力のことである。ここではうどん効果を定式化するため、次の仮定を導入する：

仮定 1

太い鎖の並進によって周りの鎖にひき起こされる速度場は太い鎖の重心 G からある半径を越えると消失し、その半径は N が大きいほど大きいだろう。この速度場を有効速度場 E と名づけ、その半径を太い鎖の慣性半径 S の2倍 $2S$ とする。濃厚系中の鎖はGauss鎖として振る舞うと考えてよいから、 S は $b(N/6)^{1/2}$ である。ただし、 b はセグメントの有効結合長を表す。

仮定 2

太い鎖が周りの鎖の受ける摩擦抵抗に打ち勝って速度 u で動くために必要な力の u 方向の成分 F は

$$F = \zeta_0 \int_E \bar{\rho}_e \bar{u} dv \quad (3)$$

である。もちろん、いわゆる素抜け条件を用いている。ここで、 $\bar{\rho}_e$ は体積要素 dv 中で、太い鎖と共同的に動くセグメントの平均密度であり、 $\bar{u}$ はそれらのセグメントの平均速度である。 $\bar{\rho}_e$ 、 $\bar{u}$ は太い鎖の重心 G から有効速度場 E の端に向かって単調に減少して行くだろう。 E の端では $\bar{\rho}_e$ 、 $\bar{u}$ は0である。太い鎖にかからんでいる鎖のセグメントの平均速度 $\bar{u}$ は太い鎖の速度 u に比例するとし、 $\bar{u} = Ku$ 、 $0 < K < 1$ とする。この近似を少しでも補償するため、有効速度場 E にわたる $\bar{\rho}_e$ の積分を ns で表す。ここで n は太い鎖に直接からんでいる鎖の数、 s はそのような鎖の占める統計空間内にとりこまれ、かつ有効速度場 E の中にあるセグメントの数である。

太い鎖に直接からんだ鎖の占める球状空間中には平均として $(N/N_e)^{3/2} N_e$ のセグメントがある。これらのセグメントはすべて有効速度場 E の中に含まれる。仮定1において、 E の半径を $2S$ に選んだのはこの条件を満足させるためである。したがって、 $s = K'(N/N_e)^{3/2} N_e$ と書ける。 K' は比例定数である。太い鎖に直接からんでいる鎖の含むセグメント数は $(N/N_e) N_e$ であるから、 s は太い鎖に直接からんでいない鎖のかなりの部分をもまき込んでいることになる。

以上の近似から、式(3)は

$$F = \zeta_0 u f n N^{3/2} N_e^{-1/2} \quad (4)$$

を与える。ここで、 $f \equiv KK'$ である。 ζ_e は F/nu で与えられるから、

$$\zeta_e = \zeta_0 f N^{3/2} N_e^{-1/2} \quad (5)$$

となる。 f はからみ合い点での鎖間のすべりの度合いなどに関係するパラメーターで、からみ合い点での相互作用の強さに左右されると考えられる。以下では f は N および c_p にはよらないとする。式(5)を式(2)に入れたら、

$$\zeta = \zeta_0 \left[1 + f \left(1 - \frac{N_e}{N} \right) \left(\frac{N}{N_e} \right)^{3/2} \right] \quad (6)$$

が得られる。これを式(1)に代入すると、

$$D_s^{-1} = \frac{\zeta_0 N}{kT} \left[1 + f \left(1 - \frac{N_e}{N} \right) \left(\frac{N}{N_e} \right)^{3/2} \right] \quad (7)$$

が得られる。\$N \gg N_e\$ であれば、式(7)は

$$D_s^{-1} = \frac{f\zeta_0 N^{5/2}}{kTN_e^{3/2}} \quad (8)$$

と近似化される。これは \$D_s\$ が \$N^{-2.5}\$ に比例して減少することを示し、第I報で述べた推測と一致する。

2・2 二成分ブレンド

長さの異なる同種類の高分子1, 2から成るブレンド系を考える。溶媒が存在してもかまわない。成分1, 2の鎖長をそれぞれ \$N_1, N_2\$ で表し、\$N_2 < N_1\$ とする。系内に形成される網目において、隣接するからみ合い点間の鎖の平均長を \$N_e\$ とする。これは高分子の全質量濃度 \$c_p\$ のみによって決まる。

成分1の鎖に着目する。これにからまる成分1の鎖の隣接からみ合い点間の平均鎖長を \$N_{e1}\$、からみ合う成分2の鎖についての対応する量を \$N_{e2}\$ とすると、次の関係が成り立つ：

$$\frac{1}{N_e} = \frac{1}{N_{e1}} + \frac{1}{N_{e2}} \quad (9)$$

成分1の鎖にからんでいる鎖のからみ合い点当たりの平均長 \$\bar{N}_1\$ は、

$$\bar{N}_1 = N_e \left(\frac{N_1}{N_{e1}} + \frac{N_2}{N_{e2}} \right) \quad (10)$$

で与えられる。

仮定 3

鎖1 (成分1) は、鎖長 \$\bar{N}_1\$ の単分散鎖が形成する網目中を動くときと同じうどん効果を受けるものとする。これは一種の平均場近似である。

すぐにわかるように、\$\bar{N}_1 < N_1\$ である (\$N_1 > N_2\$ の条件の下で)。したがって、鎖1にからんでいる仮想単分散鎖のセグメントは、鎖1が並進運動に際して作り出す速度場の中に平均としてすべて入っている。故に仮定2で述べた議論から、成分1の鎖の \$\zeta_e\$ は

$$\zeta_{e1} = f\zeta_0 (\bar{N}_1^{3/2} / N_e^{1/2}) \quad (11)$$

で与えられる。これに式(10)を代入すると、

$$\zeta_{e1} = \frac{f\zeta_0}{N_e^{1/2}} \left[\frac{N_e}{N_{e1}} N_1 + \left(1 - \frac{N_e}{N_{e1}} \right) N_2 \right]^{3/2} \quad (12)$$

ここで、式(9)を用いた。

式(12)を式(6)に対応する成分1についての式

$$\zeta_1 = \zeta_0 + \left(\frac{1}{N_e} - \frac{1}{N_1} \right) \zeta_{e1} \quad (13)$$

に入れ、\$N_1 \gg N_e\$ の条件を課せば、

$$\zeta_1 = \frac{f\zeta_0}{N_e^{3/2}} \left[\frac{N_e}{N_{e1}} N_1 + \left(1 - \frac{N_e}{N_{e1}} \right) N_2 \right]^{3/2} \quad (14)$$

が得られる。これと Einstein の式 \$D_{s1} = kT/N_1\zeta_1\$ から

$$D_{s1}^{-1} = \frac{f\zeta_0 N_1}{kTN_e^{3/2}} \left[\frac{N_e}{N_{e1}} N_1 + \left(1 - \frac{N_e}{N_{e1}} \right) N_2 \right]^{3/2} \quad (15)$$

次に、成分2の鎖について考える。この鎖にからんでいる鎖の平均長 \$\bar{N}_2\$ を求めると、これは \$\bar{N}_1\$ と同じになる。そして、\$\bar{N}_2 > N_2\$ である。したがって、平均として、鎖2にからむ仮想単分散鎖のセグメントの一部は、鎖2の作り出す速度場の外側に出てしまう。仮定1によると、このようにはみ出たセグメントはうどん効果に寄与しない。したがって、成分2の鎖の \$\zeta_e\$ は

$$\zeta_{e2} = f\zeta_0 N_2^{3/2} / N_e^{1/2} \quad (16)$$

で与えられることになる。式(16)を式(13)で添字1を2で置き換えたものに代入し、\$N_2 \gg N_e\$ の条件を課せば、

$$\zeta_2 = \frac{f\zeta_0}{N_e^{3/2}} N_2^{3/2} \quad (17)$$

が得られる。これと Einstein の関係 \$D_{s2} = kT/N_2\zeta_2\$ から

$$D_{s2}^{-1} = \frac{f\zeta_0 N_2^{5/2}}{kTN_e^{3/2}} \quad (18)$$

を得る。これはブレンド中の短い鎖の自己拡散が、共存する長い鎖に影響されないことを示す。

2・3 濃度依存性

最も素朴に考えると、\$N_e\$ は \$c_p\$ に逆比例するはずである。すなわち、

$$N_e = \frac{N_e^\circ \rho}{c_p} \quad (19)$$

ここで、\$\rho\$ は融体の密度、\$N_e^\circ\$ は融体における \$N_e\$ の値である。式(19)を式(8)に適用すると、

$$D_s^{-1} \propto \zeta_0(c_p) c_p^{1.5} N^{2.5} \quad (20)$$

ここで、\$\zeta_0\$ も \$c_p\$ の関数であることを記号 \$\zeta_0(c_p)\$ で明示した。かくして、単分散高分子濃厚溶液の \$D_s\$ は \$\zeta_0\$ について補正したのち、なお \$c_p^{-1.5}\$ に比例することが結論される。

Doi と Edwards³⁾は管理論から

$$D_s^{-1} \propto c_p^{2\alpha + \beta} N^2 \quad (21)$$

を導いた。ここで、\$\alpha\$ は管の半径 \$a\$ と

$$a \propto c_p^{-\alpha} \quad (22)$$

の関係にあり、\$\beta\$ はセグメント摩擦係数の濃度依存性を示す未知の定数である。\$c_p^\beta\$ は \$\zeta_0(c_p)\$ を表すから、\$\zeta_0\$ について補正した \$D_s\$ は \$c_p^{-2\alpha}\$ に比例することになる。スケーリング則^{10), 11)}の予測 \$\alpha = 3/4\$ を使うと、Doi-Edwards 理論は式(20)と同じ \$D_s\$ の濃度依存性を与える。ただし、この一致は偶然である。これらの結果を導く根本原理は全く異なったものだからである。

2・2 節で取り扱ったブレンドで、高分子中の成分1の重量分率を \$w\$ とすると、成分1の質量濃度は \$c_p w\$、成分2の質量濃度は \$c_p(1-w)\$ で表される。やはり、最も素朴に考えると、\$N_{e1}\$ は \$c_p w\$ に逆比例するはずである。すなわち、

$$N_{e1} = \frac{N_e^\circ \rho}{c_p w} \quad (23)$$

これを式(15)に入れ、式(19)を考慮すると、

$$D_{s1}^{-1} \propto \zeta_0(c_p) c_p^{1.5} N_1 N_w^{1.5} \quad (24)$$

ここで、\$N_w\$ は系内の高分子の重量平均鎖長で、

$$N_w = w N_1 + (1-w) N_2 \quad (25)$$

である。一方、式(19)を用いると、式(18)から

$$D_{s2}^{-1} \propto \zeta_0(c_p) c_p^{1.5} N_2^{2.5} \quad (26)$$

が得られる。\$D_{s1}\$、\$D_{s2}\$ はいずれも \$\zeta_0\$ について補正すると、\$c_p^{-1.5}\$ に比例することがわかる。式(24)は \$D_{s1} N_1\$ が \$N_w^{-1.5}\$ に比例することを示すが、この結論の実験的検討は我々の基本仮定を調べるのに役立つだろう。

3. 考 察

3・1 実験結果との比較

$w \ll 1$ に対して、式(24)は

$$D_{s1}^{-1} \propto N_2^{1.5} N_1 \quad (N_2 < N_1) \quad (27)$$

となる。一方、 $N_1 < N_2$ とすると、式(20)から D_{s1}^{-1} として

$$D_{s1}^{-1} \propto N_1^{2.5} \quad (N_2 > N_1) \quad (28)$$

を得る（ここでは便宜上添字 1 と 2 を交換した）。 $N_1 = N_2$ のとき、式(27)と(28)は一致しなければならないから、これら両式の比例係数は同一である。 N_1 を一定としたときの N_2 の関数としての D_{s1} を Fig. 2 に、また N_2 を一定としたときの N_1 の関数としての D_{s1} を Fig. 3 に示した。Fig. 2 から、 N_2 が N_1 を越えるまでは D_{s1} は $N_2^{-1.5}$ に比例し、 N_2 が N_1 を越えれば D_{s1} は一定となることがわかる。折れ点を結んだ直線の勾配は -2.5 で、単分散系の D_s が $N^{-2.5}$ に比例することを示しており、式(8)と

Fig. 2 Theoretical prediction for self-diffusion coefficient D_s of the minor component (N_1) in binary polymer blends as a function of N_2 for fixed N_1 ($N_1' < N_1'' < N_1'''$).

Fig. 3 Theoretical prediction for self-diffusion coefficient D_s of the minor component (N_1) in binary polymer blends as a function of N_1 for fixed N_2 ($N_2' < N_2'' < N_2'''$).

一致する。Fig. 3 は、 D_{s1} が $N_1 < N_2$ では $N_1^{-2.5}$ に比例、 $N_1 > N_2$ では N_1^{-1} に比例して減少することを示している。

分子量 M_2 の高分子融体に分子量 M_1 の同種の高分子をわずかに混入した系に対する拡散のデータとして、ポリジメチルシロキサンについての Tanner¹²⁾、ポリスチレンについての Bueche¹³⁾ と Kumagai ら¹⁴⁾、ポリエチレンについての Klein¹⁵⁾ のデータがある。ただし、Bueche と Klein のデータはほとんど $M_1 < M_2$ の領域のみであり、Tanner の実験では $M_2 > M_e$ の条件を満たす系があまり調べられていないので、ここでは Kumagai らのデータのみを引用する。

Fig. 2, 3 に対応する Kumagai らのデータのプロットを Fig. 4, 5 に示す。データ点の荒れは大きい、Fig. 4 と 2 がよく類似していることは明らかである。 M_1 を一定としたとき、 $M_2 < M_1$ では D_s のデータ点は近似的に勾配 -1.5 の直線に従う (Kumagai らは勾配 -1.7 を報告している)。また、 $M_2 > M_1$ では D_s は M_1 によって決まる極限值に収斂するように見える。 $M_2 > M_1$ において D_s が一定になるという結果は Tanner, Bueche および Klein のデータにおいても見られる。Fig. 2 の水平線部分の存在はこれらの結果とよく一致する。Fig. 4 の黒丸は $M_2 = M_1$ 、すなわち単分散系の D_s を示す。低分子量側の 3 点を結ぶ直線の勾配は -2.5 で式(8)および緒言で述べた我々の予測と一致している。ただし、Kumagai らはこの直線の勾配として -2.7 と報告している。Fig. 5 の直線は Fig. 3 における折れ点の右側部分および式(28)に対応して勾配 -1 に引いたものである。実験データには勾配 -2.5 に対応する部分はない。なぜかは今のところわからない。

3.2 N_e の濃度依存性

Fig. 4 Self-diffusion coefficient D_s at 150°C of the minor component 1 (M_1) in polystyrene mixtures as a function of the molecular weight M_2 of the matrix component 2. M_1 is 1.10×10^5 , 2.00×10^5 , 4.98×10^5 , and 1.80×10^6 from top to bottom. Straight lines fitting data points for $M_2 < M_1$ have a slope of -1.5 . Filled circles represent D_s for $M_1 = M_2$. The straight line fitting these circles was drawn with a slope of -2.5 .

Fig. 5 Self-diffusion coefficient D_s at 150°C of the minor component 1 (M_1) in polystyrene mixtures at fixed molecular weight M_2 of the matrix component 2. M_2 is 2.04×10^4 , 3.70×10^4 , 1.10×10^5 , 2.00×10^5 , 4.98×10^5 , and 1.80×10^6 from top to bottom. The indicated straight lines were drawn with a slope of -1 .

N_e を実験的に求めるには通常、粘弾性測定からのいわゆるゴム状剛性率を用いる方法が利用されている。その結果によると、 N_e の c_p 依存性は

$$N_e \propto c_p^{-\delta} \quad (29)$$

でよく表されるが、 δ は 1 とは限らず [式(19)参照]、1.0~1.3 の範囲にある^{16),17),18)}。de Gennes^{10),11)} はからみ合い点の間の鎖が排除体積効果を受けているとして、 δ に対し 1.25 を得ているが、彼の基本仮定が十分濃厚な溶液において成り立つかどうかは確か

でない。いずれにせよ、 δ に関する実験値を説明できる理論はまだ知られていない。そのため、本論文では式(19)を土台にして D_s の濃度依存性を取り扱った。

文 献

- 1) 榮永義之, 藤田 博, 日本レオロジー学会誌, **12**, 136 (1984).
- 2) de Gennes, P.G., *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
- 3) Doi, M., and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 1789 (1978).
- 4) Doi, M., and S.F. Edwards, *ibid.*, **74**, 1802 (1978).
- 5) Doi, M., and S.F. Edwards, *ibid.*, **74**, 1818 (1978).
- 6) Doi, M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 265 (1981).
- 7) Kimmich, R., and R. Bachus, *Colloid & Polym. Sci.*, **260**, 911 (1982).
- 8) Wendel, H., and J. Noolandi, *Macromolecules*, **15**, 1318 (1982).
- 9) Graessley, W.W., *Adv. Polym. Sci.*, **47**, 67 (1982).
- 10) de Gennes, P.G., *Macromolecules*, **9**, 594 (1976).
- 11) de Gennes, P.G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", (1979). Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y.
- 12) Tanner, J.E., *Macromolecules*, **4**, 748 (1971).
- 13) Bueche, F., *J. Chem. Phys.*, **48**, 1410 (1968).
- 14) Kumagai, Y., H. Watanabe, K. Miyasaka, and T. Hata, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **12**, 1 (1979).
- 15) Klein, J., *Phil. Mag.*, **A43**, 771 (1981).
- 16) Raju, V.R., E.V. Menezes, G. Marin, W.W. Graessley, and L.J. Fetters, *Macromolecules*, **14**, 1668 (1981).
- 17) Graessley, W.W., and S.F. Edwards, *Polymer*, **22**, 1329 (1981).
- 18) Nishimura, Y., K. Osaki, and M. Kurata, to be published.