学会賞受賞講演

Studies on Viscoelastic Properties of Macromolecules Using Some Model Polymers

by

Mitsuru NAGASAWA

*Toyota Technological Institute,
Hisakata, Tenpaku-ku, Nagoya 468, Japan*

In reviewing the papers published by the author and his coworkers, the discussion was focused on two topics; entanglements of linear polymers in concentrated solutions and steady-state compliance of branched polymers.

1) The intersegmental interaction working as entanglements in polymer solutions is different in different solvents as well as in different phenomena. The difference can well be observed by determining the critical degree of coil-overlapping in the scaling or its corresponding plot, at which entanglements begin to appear. The entanglement formation was found to become more difficult in the order of osmotic pressure, viscosity and steady-state compliance. And, the hydrodynamic entanglement for viscosity is stronger in poor solvents than in good solvents. Moreover, the shear rate dependences of steady-flow viscosity and steady-state compliance at different polymer concentrations form universal curves if they are reduced by a factor of $1/C^2$. That is, the effect of increasing shear rate is equivalent to that of decreasing polymer concentration. This means that the main effect of increasing shear rate would be in decreasing the effective entanglement density. An analysis of transient viscoelastic phenomena such as stress-overshoot was presented based on this network rupture model. From these experimental results, it was pointed out that the solution viscosity of a linear polymer in poor solvents would be, in general, higher than in good solvents, whereas it is well known to be opposite in dilute solutions.

2) As molecular weight M of a polymer is increased and/or as polymer concentration C is increased, the steady-state compliance J_e of both linear and branched (nearly star-shaped) polymers transfer from the dilute solution region ($J_e \propto M/C$) to the quasi-network region ($J_e \propto M^0/C^2$) at a critical value of CM . In the dilute solution region, J_e of star-shaped polymers is lower than that of the corresponding linear polymers having the same molecular weight, whereas it is opposite in the undiluted state. From comparison between polymer concentration dependences of branched and linear polymers it was pointed out that the critical value of CM for star-shaped polymers is much higher than that for linear polymers, in contrast to the fact that the critical degree of coil-overlapping for viscosity is not much affected by branching. Consequently, J_e of star-shaped polymers becomes higher than that of the corresponding linear polymers at the undiluted state.

Key words: Model Polymer / Branched Polymer / Entanglement / Viscoelasticity / Steady-State Compliance

モデル高分子を用いた高分子粘弾性の研究

永 澤 満*

(原稿受理：1989年8月30日)

1. はじめに

現在では高分子物性研究に於けるモデル高分子の重要性は十分

に認められていると思うが、昭和38年に藤本輝雄氏(現長岡技科大)と共にアニオン重合法によって分子量分布の狭い、いわゆる単分散高分子の合成をはじめた頃は必ずしもそうではなかった。その後、藤本、北野利明(現ポリプラスチックス)、松下裕秀氏

* 豊田工業大学, 〒468 名古屋市天白区久方2-12-1

らが名古屋大工学部に於て合成したモデル高分子はいろいろあるが、狭い分子量分布を持っていて、その時点で他と比較して特徴があったと思われるモデル高分子をあげてみよう。

1. Poly(α -methylstyrene) [P(α MS)]¹⁾

Bywater らも溶液論研究用に用いたが、分子量 700 万までをカバーし、いわゆる単分散ポリスチレンと比較しても、はるかに狭い分子量分布を持つ点で特徴的である。

2. Poly(styrene) [PS] with $M_w \geq 10^6$ ²⁾

1,000 万以上の分子量を持ち、分子量分布の狭いポリスチレンは高分子物性分子論の領域を広げた。

3. Poly(*t*-butylcrotonate) [PTBC]^{3),4)}

PTBC の分子鎖の stiffness はそれほどではないが、分子量分布が狭いと言う特徴がある。フィルムは PMMA と同程度の透明性を持ち、しかも 180°C 以下ならば長期使用に耐えるであろう。

4. Polyelectrolytes^{5),6)}

アニオン重合法にて *t*-ブチルアクリレートを重合し、それを加水分解して分子量分布の狭いポリアクリル酸を合成した。また、カチオン型の poly(4-vinylbenzyltrimethylammonium chloride) もかなり狭い分子量分布を持つ。

5. Star-shaped poly(styrene) with long branches⁷⁾

名工大浅見教授の提案を基にして三官能性アニオン重合開始剤を用いて、1 本の枝の分子量 100 万を超える星型高分子を合成した。

6. Comb-shaped poly(styrene) with long branches⁸⁾

この試料は幹、枝分子共に狭い分子量分布を持っているが、1 本当たりの枝の数に分布がある。枝の分子量が幹の分子量に比してかなり大きいので星型に近い。

7. Tri-block copolymer^{9),10)}

PS-poly(isoprene)-poly[(4-vinylbenzyl)dimethylamine] 各成分の分子量が変わると、いろいろ興味深いモルフォロジーを示す。このポリマーは藤本氏が長岡技大に移ってから、三成分五元ブロック共重合体へと発展させ、はじめて荷電モザイク膜を合成し注目された¹¹⁾。

8. Tri-block copolymer containing a deuterated block¹²⁾ ~15)

d-スチレンモノマ (d8) の精製に成功して、PS(h8)-PS(d8)-PS(h8), PS(h8)-PS(d8)-poly(2-vinylpyridine) を合成し、中性子小角散乱実験に用いつつある。

そのすべてをレオロジー研究に用いたわけではないが、これらの試料を用いて行った研究結果のいくつかを「鎖状高分子間のからみ」と「分岐高分子の粘弾性」の形にまとめてみよう。それぞれ研究の中心になって努力した諸氏の名前をあげたいが、割愛させていただくことにしよう。

2. 鎖状高分子間のからみ

鎖状高分子希薄溶液の物性は、高分子鎖コイルの慣性半径と高分子コイル間の相互作用によってほぼ決まる。熱力学的性質の場合には、高分子コイル間相互作用は第 2 ビリアル係数であり、粘性の場合には Huggins 定数 k' である。濃厚溶液あるいは高分子融体中では高分子コイルは十分重なり合い、分子鎖はからみ合っている。そして、高分子コイル内のセグメント分布は、ほぼ非

摂動状態 (unperturbed state) にあることもわかっている。従って、からみ域にある高分子濃厚溶液、あるいはメルトの物性は平均からみ点間距離、即ちからみ点間分子量とからみ点として働くセグメント間相互作用によってほぼ決定されと考えている。

高分子濃度が一定の場合には、セグメントが空間的に衝突する確率、あるいはある距離内に近づく確率は分子量に無関係に一定である。しかし、どの程度近づいたらからみ点として働くかは、当然観測する物性によって違う。同じ濃度に於て有効からみ点間分子量を測定すれば、現象の違いによるセグメント間相互作用の差を観測することが出来るが、高分子鎖コイルが重なりはじめて、希薄溶液からからみ領域へと移行する点を決定すると、その違いを明確に観察することが出来る。

浸透圧や粘性係数などの濃度依存性が、高分子コイル間相互作用で決まる希薄溶液と高分子コイルが十分重なりあって、からみ点間分子量によってその物性が決まる濃厚溶液の間に、物性が 2 つの高分子コイルの重なりあいの程度 (degree of coil overlapping) で決まる準希薄溶液領域があることが、de Gennes ら¹⁶⁾の指摘にはじまる近年の研究によって明らかになった¹⁷⁾。Table I に希薄溶液 (D)、準希薄溶液 (S)、濃厚溶液 (C) の三領域における浸透圧 π 、粘性係数 η 、定常状態コンプライアンス J_e の高分子の分子量 M 、濃度 C 依存性を比較しておく。 C -領域には融体、アモルファス固体も含まれる。私は J_e を論ずる場合、この領域をしばしば“からみ域”とも呼んでいる。弾性率の逆数に相当する定常状態コンプライアンス J_e の場合には、準希薄溶液領域は実験可能な分子量、濃度範囲内では観測されなくて、 D -領域から直接 C -領域 (からみ域) に移行する。Table I の予測に従って実験データを整理した結果を Figs. 1~3 に示す^{18)~21)}。各図の [A] はいずれも通常の濃度依存性のプロットであるが、[B] は Table I の考え方でプロットしている。Figs. 1-[B] 及び 2-[B] の不連続点は、からみが発生する高分子コイルの重なり度を示している。粘性係数の場合には、準希薄溶液領域は低分子量試料を用いた実験でははっきりしないので、Fig. 2-[B] には [A] とは別に特に高分子量試料を用いて行った実験データを示してある。希薄溶液から準希薄溶液へ移行する境界の (C/C^*) は、 π の場合には (C/C^*) $\simeq 2$ 、 η の場合には (C/C^*) $\simeq 10$ であって、高分子鎖コイル間の相互作用がからみ点として働くのは、熱力学的相互作用の場合には容易に起こるが、流体力学的相互作用の場合にはそれよりはるかに起こりにくい。

Fig. 3-[A], [B] の J_e に関するプロットでは Table I の J_{eR} を用いていないが、同じ意味をもっていることは容易に理解出来るであろう。Fig. 3-[A] の右側の傾斜 -2 の直線がからみ域であって分子量に無関係であり、左側の分子量によって変わる領域が D -領域である。Fig. 3-[B] の D -領域とからみ域では、傾斜が -1 から -2 へと変化するので、その境界は容易に決定出来る。境界は (CM) $\simeq 1.35 \times 10^5$ であって、からみの発生は η の場合よりもはるかに高い濃度で起こり、その濃度では高分子コイルはすでに十分に重なり合っている。高分子量 PS を用いて、更に詳細にからみ域における J_e の濃度依存性を検討した結果を Fig. 4 に示す²¹⁾。白丸は良溶媒、黒丸は準 θ 溶媒中のデータであるが、この傾斜を詳細に検討した結果、 S -領域の存在を認めることが出来なかった。とにかく異なる高分子鎖コイル中のセグメント間相互作用が弾性を示す結合点として働くのは、セグメント

Table I. Molecular weight (M) and concentration dependences of osmotic pressure (π), viscosity (η), and steady-state compliance (J_e).
(D , S , and C represent dilute, semi-dilute, and concentrated solutions, respectively)

	π	η	J_e
Reduced form	$\pi_R \equiv \pi M / CRT$	$\eta_{R^0} \equiv \eta_{sp} / C[\eta]$	$J_{eR} \equiv \frac{J_e CRT}{M} \left[\frac{\eta}{(\eta - \eta_s)} \right]^2$
D	$\pi_R = 1 + 1.12(C/C^*)$	$\eta_{R^0} = 1 + k'(C/C^*)$	$J_{eR} = \text{const.}$
S	$\pi_R \propto (C/C^*)^{1/(3\nu-1)}$	$\eta_{R^0} \propto (C/C^*)^{(a+1-3\nu)/(3\nu-1)}$ $\eta_{sp}^0 / M^a \propto C^{a/(3\nu-1)}$	$\left\{ J_{eR} \propto (C/C^*)^{1/(1-3\nu)} \right\}^*$ $\left\{ J_e \propto C^{3\nu/(1-3\nu)} \right\}$
C	Flory & Huggins' theory (independent of M)	$\eta_{sp}^0 / M^a \propto C^a$ (a increases with C)	$J_e \propto 1/C^2$ (independent of M)

- 1) All parameters are those at $\dot{\gamma} \rightarrow 0$
- 2) $C^* = 3M/4\pi\langle S^2 \rangle^{3/2}N_A$
- 3) $\nu : \langle S^2 \rangle \propto M^{2\nu}$
- 4) $a : \eta^0 \propto M^a$ (undiluted state, in bulk)
- 5) $C/C^* \propto C[\eta]$
- 6) *: have not been observed.

Fig. 1-A Polymer concentration dependence of osmotic pressure π of $P(\alpha MS)$ in a good solvent (toluene at 25°C). M_w of the samples are ; (—○) 7.47×10^6 (maximum), (○) 7.08×10^4 (minimum). (reproduced from ref. 18).

Fig. 1-B Double logarithmic plots of reduced osmotic pressure and reduced concentration, replotted from the data in Fig. 1-A. The solid line shows the predicted slope from the scaling theory. (reproduced from ref. 18)

濃度ははるかに高濃度になってからである。なお、Figs. 1~3ではポリ (α -メチルスチレン) とポリ (スチレン) の両方のデータを用いているが、この目的のためには両者の間には殆ど差がないと考えてよい。Fig. 5に浸透圧、粘性係数、定常状態コンプライアンスの三現象に於ける希薄、準希薄あるいはからみ領域の境界の違いを比較しておく²¹⁾。

からみ点の発生し易さは以上のように現象によって異なるが、溶媒によっても異なる。Fig. 6に θ 溶媒中の η のスケールングプロットを示す。Fig. 2とFig. 6の比較から溶液粘性の増加をもたらすセグメント間相互作用は、良溶媒中より貧溶媒中ではるかに強く、 θ 溶媒中では高分子鎖コイルが重なりはじめるとすぐか

らみが発生することがわかる¹⁹⁾。われわれはこれを貧溶媒中からのみ点の強さは、良溶媒中より強いと表現する。 J_e の場合にも貧溶媒中の方が低濃度でからみ域に入るようであるが、 η の場合程顕著ではない²²⁾。

Figs. 7と8に η と J_e のずり速度 $\dot{\gamma}$ 依存性を示す(われわれは $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ の極限の定常状態コンプライアンスに対し J_e を用い、 $\dot{\gamma}$ によって変化する領域の見かけの定常状態コンプライアンスを J_s にて表現している。また、 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 極限の η の値は η^0 にて表す)。 η は $\dot{\gamma}$ の増大と共に減少するが、 J_s は逆に増大する²²⁾。 J_s が $\dot{\gamma}$

Fig. 2-A Polymer concentration dependence of $(\eta_{sp}^0/M^{3.4})$ of P(α MS) in good solvents. M_w of the samples; ($\circ$) 3.3×10^6 (maximum), ($\bullet$) 6.0×10^4 (minimum). The solid line shows the predicted slope from the scaling theory. (reproduced from ref. 19)

Fig. 2-B Double logarithmic plots of η_R^0 vs. degree of coil overlapping (C/C^*). The open and half-filled circles show the data in good solvents (toluene and α -CN), whereas the filled circles show the data in a nearly θ solvent (DOP). The solid lines show the predicted slopes from the scaling theory. M_w of the samples (PS); ($\circ$) 20.6, ($\circ$) 8.42, ($\circ$) 4.48, ($\circ$) 1.26, ($\circ$) 0.775×10^6 . (reproduced from ref. 21)

と共に増加する現象は、試料の分子量分布が十分せまいと観察出来るが、分子量分布の広い試料では逆に J_s は $\dot{\gamma}$ と共に減少する。ここでは何故、多分散試料では異常な挙動が観測されるかについ

Fig. 3-A Polymer concentration dependence of J_e at the limit of zero shear rate. M_w of the samples P(α MS); ($\circ$) 3.3×10^6 (maximum), ($\circ$) 6.02×10^4 (minimum). The half-filled circle shows the datum for undiluted samples, determined from stress relaxation experiments. The other data were obtained by an Weissenberg Rheogoniometer. The solid line with slope of -2 shows the quasi-network region, while the left-hand side of the line shows the dilute solution region. (reproduced from ref. 20)

Fig. 3-B Double-logarithmic plot of J_e/M^2 vs. CM , replotted from the data in Fig. 3-A. The left solid line with slope of -1 shows the dilute solution region, while the right solid line with slope of -2 shows the quasi-network region. (reproduced from ref. 20)

での議論は省略する。濃厚溶液中のいろいろの濃度における $\log(\eta/\eta^0)$ 及び $\log(J_s/J_e)$ を $\log \dot{\gamma}$ に対してプロットし、横移動させて重ね合わせると、移動因子 $1/C^2$ を用いて Fig. 9 のように

Fig. 4 Polymer concentration dependence of J_e in good and nearly θ solvents in the quasi-network region. The samples are the same as in Fig. 2-B. The open circles show the data in good solvents, whereas the filled circles show the data in a nearly θ solvent. It was concluded from comparison of these experimental slopes with the scaling theory that the semi-dilute region need not be taken into account in discussing J_e . (reproduced from ref. 21)

Fig. 6 The scaling plot of η_R^0 for the same samples as in Fig. 2-B in a nearly θ solvent. The solid line shows the slope predicted from the scaling theory. (reproduced from ref. 19)

Fig. 5 Boundaries between the dilute solution region and the semi-dilute solution region or the quasi-network region in different phenomena. The dotted line shows the boundary for osmotic pressure, broken line for viscosity and solid line for steady-state compliance. (reproduced from ref. 21)

Fig. 7 Shear rate ($\dot{\gamma}$) dependence of steady-flow viscosity (η). Sample, P(α MS) ($M_w = 1.65 \times 10^6$). The numerical figures in A show the polymer concentrations (g/dl). B shows an reduced plot obtained by superposition. The solid line in B is the calculated values of Graessley. (reproduced from ref. 22)

重ね合わせることが出来る²⁰⁾。高分子濃度 C の時、高分子鎖コイルがある種のからみを形成する確率は C^2 に比例する。従って、Fig. 9 は粘弾性に対するずり速度の効果が高分子濃度の減少の効果と等価であって、 $\log(\eta/\eta^0)$ あるいは $\log(J_s/J_e)$ がずり速度

の増加と共に減少あるいは増大するのは、 $\dot{\gamma}$ と共に有効からみ点密度が減少するためと推定出来る。ずり速度が大きくなるにつれて有効からみ点密度が減少し、その結果粘度が減少するという考え方の理論としては Graessley の理論がある²⁴⁾。この理論は第一

Fig. 12 Diagrams for explaining a transition from the equilibrium structure to a steady state at $\dot{\gamma}$. Sample: the same as in Fig. 11. (A) Thick solid lines denote the reduced entanglement densities at the equilibrium state and at $\dot{\gamma}=2.73$, respectively. The dotted line gives a schematic graph of change in the reduced entanglement density with time. (B) The solid line is the observed stress development, whereas the broken line shows the stress development in the solution which would be observed if the entanglement density were kept at constant with the value at $\dot{\gamma}=2.73\text{s}^{-1}$. (reduced from ref. 29)

の変化に対応して、 $\eta^0(t)$ 曲線はずり速度 0 に対応する曲線から $\dot{\gamma}$ に対応する曲線へと転移し、結果として極大が観測される。 $\dot{\gamma}=0$ に対応するからみ点密度がこわれるのは、網目構造の歪みがある一定値に達した時と推定出来るから、 $\eta^d(t|\dot{\gamma}=0)$ の曲線からの偏移が観測される時間は、加えられるずり速度に逆比例すると推定出来る。このモデルは最近五十野らによって、ずり変形に小さな振動を重ね、ずり変形中の有効からみ点密度の変化を測定する実験が行われ支持された^{29-a)}。

Fig. 12 のモデルが正しいとすれば Fig. 12-B の斜線部の面積は、有効からみ点密度を Fig. 12-A のように減少させる仕事 ΔW になる。なお、この斜線部の面積はずり応力成長と同時に第一法線応力差を測定すれば、外挿の仮定なしに次式によって計算出来る²⁹⁾。

$$\Delta W = \dot{\gamma}^2 \int_0^{t_s} \eta^d(t) dt - \left[t\eta(\dot{\gamma}) - \frac{1}{2}\psi_{12}(\dot{\gamma}) \right] \quad (2)$$

ここで、 t_s は $\eta^d(t)$ が一定値に到達したあとの時間であり、括弧内はそれぞれの定常値である。また、上述のように $\dot{\gamma}$ の変化による有効からみ点密度の変化は、一応 Graessley の理論によって計算することが出来るから、Fig. 12-B の斜線部の面積を求め、減少したからみ点の数で割れば 1 個のからみ点を解くに要する仕事を決定出来る。良溶媒中と貧溶媒中でこの値を測定し、Fig. 13 に比較する²²⁾。はじめに予測したように、貧溶媒中の方が 1 個のからみ点を解くのにより大きな仕事を必要とする。また、はじめ

Fig. 13 The work to reduce the entanglement density. The abscissa shows the degree of entanglements dissolved. Sample: P (α MS) ($M_w = 1.65 \times 10^6$ and 4.40×10^5). Open circles show the data in a good solvent (α -chloronaphthalene), whereas filled circles show the data in a poor solvent (n -butylbenzylphthalate). (reproduced from ref. 22)

Fig. 14 Comparison between polymer concentration dependences of η_{sp}^0 in toluene (good solvent) and in t -decalin (poor solvent) at 30°C . M_w of P (α MS), 1.13×10^6 , 3.32×10^5 and 1.46×10^5 from top to bottom. (reproduced from ref. 22)

は容易にからみ点が解けるが、多くのからみ点を解こうとすると徐々に大きなエネルギーを必要とするようになる。

Fig. 14 に良溶媒中と貧溶媒中の粘度の濃度依存性比較の一例を示す。濃度の低い希薄溶液では、粘性係数は高分子コイルの慣性半径で決まる。慣性半径は良溶媒中の方が高いから、良溶媒中の粘性係数が貧溶媒中のそれより高い。しかし、濃厚溶液中で

は良溶媒でも貧溶媒でも慣性半径はほぼ非摂動状態にあって殆ど差はないから、その粘性係数の差はからみの強さによって決まり、貧溶媒の方が粘性係数が大きい²²⁾。

3. 分岐高分子の粘弾性

分岐高分子には星型、櫛型、ランダム分岐型等いろいろのタイプがあるが、本研究に主に用いた試料はポリスチレンの幹にポリスチレンの枝をつけたものでいわゆる櫛型である(I-6)。しかし、殆どの試料に於て幹分子に比して枝分子の分子量が十分大きいので、本研究の目的には星型と見なして差し支えない。このことは分岐度指数 $g_s(=\langle S^2 \rangle_{0b}/\langle S^2 \rangle_{0l})$ 、ここで $\langle S^2 \rangle_0$ は非摂動平均二乗慣性半径、添字 b と l は分岐分子とそれと同じ分子量の線状分子を示す) が星型として計算した場合と、櫛型として計算した場合で殆ど差がないことから結論出来る^{30),31)}。幹分子と枝分子共にアニオンリビング重合法によって合成し、分子量分布は狭いが、分子当たりの枝の数は一定ではなく分布をもっている。研究には、この他に I-5 の方法で合成した3本脚の星型ポリ(α -メチルスチレン)並びに既知の方法で合成した4本脚の星型ポリスチレンなども使用している。分岐高分子の粘性係数のスケールリング則に基づく整理を Fig. 15 並びに Fig. 16 に示す³²⁾。Fig. 16 では少し差が見られるが、臨界点に関しては線状高分子と分岐高分子の間には殆ど差がないと考えてよい。このことは粘度からみを生ずるセグメント-セグメント相互作用では、線状高分子と分岐高分子の間で差はないことを意味している。もし分子量が十分高く、高分子コイルが十分に重なり合っていれば、1分子当たりのからみ点の数(MCに比例)にも分岐高分子と線状高分子の間に差はない。従って、濃厚溶液や非希釈系に於ける分岐高分子と線状高分子の粘弾性挙動の差は、慣性半径の違いと分岐点の特異性を持っていれば、それが問題になる。なお、Fig. 15 と Fig. 16 では準希薄溶液に於ける $\log(\eta_R)$ vs. $\log(C/C^*)$ あるいは $\log(C[\eta])$ の傾斜が線状高分子と分岐高分子では異なっているが、これは $[\eta] \propto M^a$ の指数の差によるものである。

Fig. 17 に星型に近似出来る分岐高分子の非希釈系におけるずり粘度と分子量の関係を、線状 PS のデータと比較して示す^{8),30)}。横軸の分子量の増加は枝分子量が一定ならば、分子当たりの枝の平均数の増加に対応し、枝の数が一定の場合には枝分子量の増加に対応する。この図の特徴は：(1) 枝分子量一定で枝の数が増加すると η^0 は増大するが、次第に飽和する傾向を示している。この傾向は枝の数を増加させても、慣性半径はそれ程増大しないことを考えると理解出来る。(2) 分子当たりの枝の数を10本、20本、……と一定に保ちながら枝分子量を変化させた場合には、 $\eta^0 \propto M^a$ の指数 a は線状ポリスチレンの値(~ 3.6)に比して高い(~ 4.3)ことである。このことは試料が形態的には櫛型であることに起因するものではなく、純星型試料でも同じであることは Fig. 17 の二重丸のデータからも明らかであり、文献^{33),34)}とも一致している。

従って、ポリスチレンの場合にも分岐一定の下で枝分子量を増大させてゆくと、そのずり粘度は同じ分子量の線状ポリスチレンのずり粘度より大きくなる可能性がある。ポリスチレンより臨界分子量の小さいポリブタジエンでは更に指数 a も高く、また a は分子量が増加するにつれて大きくなっていて、粘度の逆転が観察されているが^{35)~37)}、ポリスチレンの場合には未だ逆転を実験的に確認出来ていない。

Fig. 15 Double logarithmic plot of η_R^0 and (C/C^*) for three-armed star-shaped P(α MS) in good solvents (α -CN and toluene). M_w of the samples are 0.90 and 3.60×10^6 . The solid line shows the slope predicted from the scaling theory ($a=3.7$, $\nu=0.585$). The dotted and broken lines denote the data for linear P(α MS) in good solvents. (reproduced from ref. 32)

Fig. 16 A scaling plot for steady-flow viscosity of comb-shaped (nearly star-shaped) PS in good solvents (α -CM and toluene). The branch numbers of the samples are 10~13. The thick solid line shows the slope predicted from the scaling theory. The dotted and broken lines show the corresponding data of linear PS in good solvents ($a=4.3$, $\nu=0.595$). (reproduced from ref. 32)

Fig. 17 Molecular weight dependences of steady-flow viscosity η^0 of comb-shaped (nearly star-shaped) and four-armed, star-shaped PS. (a) shows the data of Akovali et al. for linear PS, (b) for four-armed, star-shaped PS, and others for comb-shaped PS. M_n of a branch of F, H, I, J samples are $6.5, 12.9, 17.6, 35.8 \times 10^4$, while M_w of the parent polymer of those four samples is 9.5×10^4 . The numerical figures show the number of branches per molecule. The slopes in $\log \eta^0$ vs. $\log M$ plots are all 4.3. (reproduced from 30)

Fig. 17 の分岐高分子の粘度挙動は、定性的には分岐高分子の慣性半径の枝分子量、分岐度依存性によって説明出来るが³⁹⁾、それだけでは定量的一致は得られない。なぜ分岐高分子の指数 a が線状高分子の値より大きくなるかを明らかにすることが、分岐高分子のずり粘度の問題点を解決する鍵になるであろう。私はまだ十分なモデルを掌握していないが、一般に考えられているように分岐点は粘度的に特異的な性質をもっていて、通常のからみと異なるためであることは間違いないであろう。枝分子の分子量を一定にして幹分子の分子量を大きくすれば分岐点間相互作用が顕著になって、分岐高分子の η_b が対応する高分子の η_l より大きくなることは確認されている (Fig. 18)³⁹⁾。

無限希釈状態における線状高分子の J_e は、高分子コイルが素抜け状態及び非素抜けの両方の場合に対して、Rouse 及び Zimm

Fig. 18 Molecular weight dependence of η^0 of comb-shaped PS having short branches (●). M_n of parent polymer is 3.68×10^5 , while M_w of a branch 1.8×10^4 . (reproduced from ref. 38)

によって計算された。その結果は $J_{eR}=0.4$ (素抜け)、 0.206 (非素抜け) であって、実験値は非素抜けの理論値に良く一致する³⁹⁾。有限濃度ではあるが、Table I の分類では D -領域に入る線状高分子溶液の研究では、それまでの多くの研究が高分子濃度に殆ど無関係に $J_{eR} \approx 0.4$ を示している⁴⁰⁾。この事実とはときどき濃度が高くなると、高分子コイルは素抜けに近づくと言われているが、有限濃度における J_{eR} の絶対値はあまり意味をもたない。過去の実験の多くは良溶媒中で行われたが、Rouse-Zimm 理論は非摂動状態の線状高分子に対し与えられている。 θ 溶媒 (PS に対して DOP, P(α MS) に対しては n -undecyl anisitate) 中に行われた実験は $J_{eR} \approx 0.7$ を与えている⁴⁰⁾。

無限希釈で非摂動状態にある星型高分子の J_e については、Zimm 及び Kilb の理論があり、素抜け、非素抜けの場合について理論式が与えられている。この場合もまた J_{eR} が濃度によらないで一定値を示す実験事実は意味があるが、有限濃度で、特に良溶媒中に行われた実験値の絶対値に意味があるとは思われない。しかし、線状高分子に対する Rouse-Zimm 理論と星型高分子に対する Zimm-Kilb の理論は、同じモデルに基づいているから両者の比 g_J は、溶媒にも温度にもそして濃度にも無関係と仮定して差し支えないと考えている。

$$(J_{eR})_b = (J_{eR})_l \cdot g_J$$

ここで、添字 l 及び b は線状と星型高分子を表す。 g_J の計算値は、

$$g_J = (15f - 14) / (3f - 2)^2 \quad (\text{素抜け})$$

$$g_J = (31.8f - 28.2) / (3.90f - 19.4)^2 \quad (\text{非素抜け})$$

である。 f は分岐度であり、 $f=3$ に対しては g_J は素抜けの場合も非素抜けの場合も殆ど同一 (0.7 及び 0.61) を与える。平均値 0.65 は 3 本脚星型 P(α MS) ($M_w=0.87$ 及び 3.57×10^6) を用いた実験結果と良い一致を示している⁴⁰⁾。

とにかく θ 溶媒にせよ良溶媒にせよ、素抜けであるか非素抜けであるかは別にして、 D -領域の高分子コイルの J_e は分岐高分子の方が同一分子量の線状高分子の値よりも小さくなることは確か

Fig. 19 Molecular weight dependence of steady-state compliance J_e of P (α MS) in α -chloronaphthalene. Polymer concn., 0.030, 0.100 and 0.200 g/ml from top to bottom. Parentheses denote the data of a sample which has a little different tacticity. (reproduced from ref. 20)

Fig. 20 Molecular weight dependence of J_e of P(α MS) at the undiluted state. (reproduced from ref. 42)

である。一方、フィルムを用いた応力緩和実験などから決定した非希釈状態の分岐高分子の J_e は、同じ分子量の線状高分子の値よりも大きくなるのが実験的に確認されている。なお、この研究では J_e の測定には無希釈状態では応力緩和が用いられ、溶液状態では Weissenberg レオゴニオメーターが用いられた。この両者の測定結果には全く矛盾がなく、後者の方法で決定した溶液の J_e を溶媒濃度零まで外挿すれば前者の値に一致する^{20), 21), 31)}。

分子量が小さく、分子間に有効なからみが生成しなければ、非希釈系であっても、孤立高分子鎖の J_e ($J_e \propto M/C$) が観察されるが、分子量が大きくなって、分子間に十分からみが形成されればその弾性はからみ点間分子量によって決まるから、 J_e は分子量に無関係になる。Fig. 19 と Fig. 20 にその例を示そう。Fig. 19 は線状ポリ (α -メチルスチレン) 濃厚液溶のデータ²⁰⁾、Fig. 20

Fig. 21 Comparison between J_e of linear and star-shaped PS at the undiluted state. Filled circles show the data of comb-shaped (nearly star-shaped) PS at the undiluted state. Solid line "Linear" shows the data for linear PS by Plazek et al. (reproduced from ref. 30)

は同じく線状ポリ (α -メチルスチレン) の非希釈系のデータ⁴²⁾である。Fig. 5 の J_e に対する実線は無溶媒系まで外挿すれば、高分子固体中において孤立鎖挙動が観察される臨界分子量 M_e^J を決定出来る。この M_e^J は粘度に於ける臨界分子量 M_e^η よりかなり大きく、 J_e の孤立鎖挙動はかなり広い範囲で観察される。ポリスチレン、ポリ (α -メチルスチレン) の場合 $M_e^\eta \approx 2 \times 10^4$ 、 $M_e^J \approx 10 \times 10^4$ である。分子量が大きくなると J_e は分子量に無関係に一定になるのは、鎖状高分子に共通して見られる現象と思うが、必ずしも十分には確認されていない。その理由としては、孤立鎖 J_e から孤立鎖挙動からからみ域挙動への転移は非常に高次の分子量に支配されるので³⁹⁾、この種の実験には十分に分子量分布の狭い試料を用いる必要があるためと考えている。

Fig. 21 には非希釈状態に於ける線状高分子と、分岐高分子の J_e の分子量依存性を比較する³⁰⁾。分子量が小さければ、星型高分子でも $J_e \propto M/C$ (C は一定) であることを示している。残念ながら 4 本脚の星型高分子の枝分子量を十分に高くして、孤立鎖領域からからみ域挙動への転移を観察することは出来なかった。一方、櫛型高分子の場合には、 J_e は分子量に無関係になることが観察されるが、この場合には逆に星型近似を維持したまま櫛型高分子の枝分子量を下げて、孤立鎖挙動へ移行することを観察することは出来なかった。それにも拘らず総合すれば、分岐高分子でも枝分子量が大きくなれば孤立鎖挙動からからみ域挙動への転移はあると見てよいであろう。問題はからみ域に於て分岐高分子の J_e が、Fig. 21 に比較のために示してある対応する線状高分子の値よりも大きいことである。

Fig. 22 に 4 本脚星型 PS の J_e の濃度依存性を線状 PS のデータと比較する³¹⁾。星型高分子の場合には分子量がかなり高いにも拘らず、無溶媒系に達してもなおからみ域に入らないことを見ることが出来る。Fig. 23-B に同じデータを J_{eR} vs. CM の両対数の形に再プロットして示す³¹⁾、Fig. 23-A は分岐度の大きい櫛型高分子に対する同様のプロットである。からみ点を形成し始める臨界 CM 値は、分岐高分子の場合には線状高分子の場合よりもはるかに大きいことは明らかである。結果として、同じ分子量、同じ濃度、たとえば無溶媒系で比較すれば分岐高分子の J_e が、線状高分子の値よりも大きくなることは理解出来る。

Fig. 22 Polymer concentration dependence of J_e of four-armed, star-shaped PS in comparison with that of linear PS. Symbols ($\odot$) with pip-left, up and right show the data for four-armed, star-shaped PS ($M_n=7.50, 4.88, 2.80 \times 10^5$), while ($\odot$) without pip shows the value for undiluted linear PS with $M_w=3.68 \times 10^5$. Open circles with pip show the data of the star-shaped PS in α -chloronaphthalene. Other symbols show the data for linear PS in good and θ solvents (see ref. 31). (reproduced from ref. 31)

粘度が希薄溶液から準希薄溶液へ移行する臨界の C/C^* 値は分岐によってそれ程変わらないが、 J_e の場合には孤立鎖挙動からみ域挙動への移行は分岐によって大きく変化する。この理由は必ずしもはっきりしないが、線状高分子と分岐高分子の慣性半径の差と全体の分子量のかね合いによると考えている。系全体が凝網状構造をとるためには、高分子コイルが十分重なり合わなければならないことは線状高分子のデータから明らかであるが、分岐高分子の場合には分岐度を増せば増す程この要求を満たすことが困難になる。

4. おわりに

以上は、私が名古屋大学工学部在職中に藤本輝雄氏や大学院後期過程の学生諸君を中心に、多くの学生諸君の協力を得て行われた研究を、私の立場から二項目に限ってまとめたものである。直接粘弾性研究に関係した方々の他に、試料のキャラクタリゼーションを行った方々の貢献も大きい。関係した学生諸君の数はもちろん、中心になって研究された方々の数も多すぎて、ここにいちいち名前をあげて謝辞を述べるわけにもいかないが、関係された名古屋大学の教職員並びに学生諸君に厚く御礼申し上げます。また、取り上げた項目も上述の二項目だけでは片寄りすぎている。レオロジー研究をはじめ最初藤本輝雄氏が行った「単分散ポリ (α -メチルスチレン) の応力緩和」⁴²⁾ はよく文献として引用されているが、それに緩和スペクトルの分子量依存性の研究⁴³⁾ などは現在豊田工大における仕事の布石になっている。また、故山本

Fig. 23 Double-logarithmic plots of J_eR vs CM . (A) Half-filled and filled circles show the data of comb-shaped (nearly star-shaped) PS in DOP (nearly θ) and at the undiluted state, respectively. (B) The data are the same as in Fig. 22. Symbols right-filled and left-filled circles show the data for linear PS in good (α -CN) and nearly θ (DOP) solvents, respectively, while double-circle shows the data of linear PS at the undiluted state. Open circles and double-circles with pip show the data of four-armed, star-shaped PS in good solvent (α -CN) and at the undiluted state, respectively. The broken line "Comb" is the same as in (A). (reproduced from ref. 31)

三三三教授の思い出の残る「構成方程式の実験的検討」^{44)~48)}、あるいは私自身が特に関心をもっている「高分子電解質溶液の粘弾性」⁴⁹⁾なども別の機会にまとめてみたい。

また、本研究に関連して内外の多くのすぐれた研究がある。当然これらも引用すべきであるが、時間的制約のため割愛せざるを得なかった。必要の場合、私共の原報を参考にしていただくとことでお許し願いたい。

文 献

- 1) Fujimoto, T., N. Ozaki, and M. Nagasawa, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 2259 (1965).
- 2) Fujimoto, T., and M. Nagasawa, *Polym. J.*, **7**, 397 (1975).
- 3) Kitano, T., T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **7**, 719 (1974).
- 4) Kitano, T., M. Mitsumura, T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **8**, 382 (1975).
- 5) Kitano, T., T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Polym. J.*, **9**, 153 (1977).
- 6) Higo, Y., H. Chōshi, T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Polym. J.*, **12**, 729 (1980).
- 7) Fujimoto, T., S. Tani, K. Takano, M. Ogawa, and M.

- Nagasawa, *Macromolecules*, **11**, 673 (1978).
- 8) Fujimoto, T., H. Narukawa, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **3**, 57 (1970).
 - 9) Matsushita, Y., H. Chōshi, T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **13**, 1053 (1980).
 - 10) Matsushita, Y., K. Yamada, T. Hattori, T. Fujimoto, Y. Sawada, M. Nagasawa, and C. Matsui, *Macromolecules*, **16**, 10 (1980).
 - 11) Fujimoto, T., K. Ohkoshi, Y. Miyaki, and M. Nagasawa, *Science*, **224**, 74 (1984).
 - 12) Matsushita, Y., H. Furuhashi, H. Chōshi, I. Noda, M. Nagasawa, T. Fujimoto, and C.C. Han, *Polym. J.*, **14**, 489 (1982).
 - 13) Ohtani, H., S. Tsuge, Y. Matsushita, and M. Nagasawa, *Polym. J.*, **14**, 495 (1982); **16**, 727 (1984).
 - 14) Matsushita, Y., Y. Nakano, R. Saguchi, H. Chōshi, and M. Nagasawa, *Polym. J.*, **18**, 361 (1986).
 - 16) de Gennes, P.-G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1979).
 - 17) Noda, I., "Applicability of the Scaling Concept to Thermodynamic and Viscoelastic Properties of Polymer Solutions" in "Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems", ed. M. Nagasawa, Elsevier, Amsterdam (1988).
 - 18) Noda, I., N. Kato, T. Kitano, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **14**, 668 (1981).
 - 19) Takahashi, Y., Y. Isono, I. Noda, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **18**, 1002 (1985).
 - 20) Sakai, M., T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **5**, 786 (1972).
 - 21) Takahashi, Y., I. Noda, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **18**, 2220 (1985).
 - 22) Isono, Y., and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **13**, 862 (1980).
 - 23) Endo, H., T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *J. Polymer Sci. A-2*, **9**, 345 (1971).
 - 24) Greassley, W.W., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2696 (1965); **47**, 1942 (1967).
 - 25) Takahashi, Y., Y. Isono, I. Noda, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **20**, 153 (1987).
 - 26) 山本三三三, "物体の変形学", 誠文堂, 東京 (1972).
 - 27) Lodge, S.A., "Elastic Liquids", Academic Press, New York-London (1964).
 - 28) Sakai, M., H. Fukaya, and M. Nagasawa, *Trans. Soc. Rheology*, **16:4**, 635 (1972).
 - 29) Kajiura, H., M. Sakai, and M. Nagasawa, *Trans. Soc. Rheology*, **20:4**, 575 (1976).
 - 29-a) 倉内, 川浦, 志鶴, 五十野, 藤本, 高分子学会年次大会, 神奈川大(横浜) (1989年5月).
 - 30) Isono, Y., T. Fujimoto, H. Inagaki, M. Shishido & M. Nagasawa, *Polym. J.*, **12**, 131 (1980).
 - 31) Isono, Y., T. Fujimoto, H. Kajiura, and M. Nagasawa, *Polym. J.*, **12**, 369 (1980).
 - 32) Takahashi, Y., F. Suzuki, M. Miyachi, I. Noda & M. Nagasawa, *Polym. J.*, **18**, 89 (1986).
 - 33) Masuda, T., Y. Ohta, and S. Onogi, *Macromolecules*, **4**, 763 (1971).
 - 34) Utracki, L.A., and J.E.L. Roovers, *Macromolecules*, **6**, 366 (1973).
 - 35) Kraus, G., and T. Gruver, *J. Polym. Sci.*, **A-3**, 105 (1965); *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **8**, 305 (1970).
 - 36) Greassley, W.W., T. Masuda, J.E.L. Roovers, and N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **9**, 127 (1976).
 - 37) Greassley, W.W., and J. Roovers, *Macromolecules*, **12**, 959 (1979).
 - 38) Fujimoto, T., H. Kajiura, H. Hirose, and M. Nagasawa, *Polym. J.*, **3**, 181 (1972).
 - 39) Ferry, J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley, New York, N.Y. (1970).
 - 40) Kajiura, H., Y. Ushiyama, T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **11**, 894 (1978).
 - 41) Zimm, B.H., and R.W. Kilb, *J. Polym. Sci.*, **37**, 19 (1959).
 - 42) Fujimoto, T., N. Ozaki, and M. Nagasawa, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 129 (1968).
 - 43) Isono, Y., T. Fujimoto, N. Takeno, H. Kajiura, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **11**, 888 (1978).
 - 44) Endo, H., and M. Nagasawa, *J. Polym. Sci. A-2*, **8**, 371 (1970).
 - 45) Kajiura, H., H. Endo, and M. Nagasawa, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**, 2371 (1973).
 - 46) Sakai, M., H. Kajiura, and M. Nagasawa, *Trans. Soc. Rheology*, **18:2**, 323 (1974).
 - 47) Isono, Y., H. Kajiura, and M. Nagasawa, *J. Rheology*, **23(1)**, 79 (1979).
 - 48) Takahashi, Y., Y. Isono, I. Noda, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **19**, 1217 (1986).
 - 49) Sakai, M., I. Noda, and M. Nagasawa, *J. Polym. Sci. A-2*, **10**, 1047 (1972).