論文

Viscoelastic Properties of Polymer Solutions at Temperatures Lower than θ PointsYoshiaki TAKAHASHI, Masayoshi YAMAGUCHI, Daisuke SAKAKURA,
and Ichiro NODADepartment of Synthetic Chemistry, Nagoya University,
Chikusa-ku, Nagoya, 464-01 Japan

Zero-shear viscosity η^0 and steady-state compliance J_e of poly(α -methylstyrenes) in benzyl n-butyl phthalate ($\theta=46^\circ\text{C}$) and polystyrene in dioctyl phthalate ($\theta=22^\circ\text{C}$) were measured at temperatures lower than the θ points. Moreover, stress developments after onset of steady shear flow were measured and the strength of entanglement was estimated on the basis of network rupture model.

The concentration and the molecular weight dependences of η^0 at temperatures lower than the θ points are almost the same as those at the θ temperatures, but the magnitude of η^0 increases with decreasing temperature. This suggests that the strength of entanglement increases with decreasing solvent power.

On the other hand, J_e values at the temperatures lower than the θ points are almost the same as those in good and θ solvents. This result indicates that the entangled structure of polymer solution effective to J_e is almost independent of solvent power. Therefore, it is concluded that the gel-like behavior of polymer solution at temperatures lower than the θ points is caused by the long relaxation times due to the high viscosity.

Key words: polystyrenes / poly(α -methylstyrenes) / zero shear viscosity / steady-state compliance / strength of entanglement

 θ 温度以下の高分子溶液の粘弾性

高橋良彰・山口昌賢・坂倉大輔・野田一郎*

(原稿受理：1990年5月14日)

1. 緒言

高分子と溶媒の熱力学的相互作用の強さによって高分子溶液を良溶媒系、 θ 溶媒液、貧溶媒系等に分けて考えることができる。高分子溶液の粘弾性は種々の溶媒を用いて広く研究されてきたが^{1),2)}、溶媒能に着目した線状高分子の粘弾性の研究は、あまり多くなされていなかった。

これまでに我々は幅広い分子量並びに濃度範囲にわたり、良溶媒系、 θ 溶媒系、及びその中間の貧溶媒系について粘弾性測定を行ってきた。その結果、高分子溶液の粘度挙動には準希薄領域が存在し、そこでの粘度の濃度依存性は、スケーリング則を用いれば溶媒能による違いも含めて理解できること、また粘度に対する高分子鎖の絡み合い効果は、溶媒の性質が良溶媒から θ 溶媒に移行するにつれて、より低い高分子鎖の重なり度合いで現われること、一方定常状態コンプライアンスの濃度依存性には、ほとんど

溶媒効果がないことなどを明らかにした^{3)~5)}。

θ 温度以下の高分子溶液は、相互作用が強い一見ゲルのような状態を示し大変興味深い系であるが、比較的容易に相分離をおこし、その取り扱いが難しいため、この溶液についての研究は希薄溶液の固有粘度測定等を除けばほとんど行われていない。そこで本研究では、比較的濃度の高い線状高分子溶液を用いて、 θ 温度以下でかつ相分離していない領域を中心に、主として線形領域の粘弾性の測定を行い、 θ 点以下の高分子溶液の粘弾性挙動がどのように理解できるかを良溶媒系並びに θ 溶媒系での実験結果と比較して考察する。

2. 実験

用いた試料は、当研究室でアニオン重合により合成された分子量分布の狭いポリ α -メチルスチレン、 α -005(分子量44.4万)とポリスチレン、SM-10(分子量37万)および東ソー社製のポリスチレン、F-80(分子量71万)である。溶媒はポリ α -メチルス

* 名古屋大学工学部合成化学科 〒464-01 名古屋市千種区

チレンにはフタル酸 *n*-ブチルベンジル(BBP) を、ポリスチレンにはフタル酸ジノクチル(DOP)を用いた。これらの溶媒はそれぞれの高分子に対する θ 溶媒であり、 θ 温度は前者で46°C⁶⁾、後者で22°C⁷⁾である。

粘弾性測定は、レオメトリクス社製メカニカルスペクトロメータRMS800を用い、直径25mmの平行円板系で振動モードで行った。測定の濃度範囲は、 α -005で約0.1から0.2 g/cm³、SM-10で約0.1から0.25 g/cm³、F-80で0.09から0.16 g/cm³であり、一つの試料につき5濃度程度測定した。また測定の温度範囲は、ポリスチレンの系では5~40°C、ポリ α -メチルスチレンの系では15~65°Cで、 θ 温度を基準にはば10°Cきざみで行った。 θ 温度以下での測定では、 θ 温度以上で試料溶液を平行円板間に挿んだ後、測定温度まで下げ、15分程度経過後に溶液が白濁しないことを確認してから行った。

また、 α -005の0.15 g/cm³溶液については、円錐円板系を用い、温度を変えて定常流動開始後の応力成長を測定し、後述の網目崩壊モデル⁸⁾に基づいて絡み合いの破壊エネルギーを求めた。

3. 結果と考察

本実験では零ずり粘度 η^0 と定常状態コンプライアンス J_e は、それぞれ振動実験から得られた貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ と損失弾性率 $G''(\omega)$ を用いて、次式から求めた。

$$\eta^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

$$J_e = \frac{1}{\eta^0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2}$$

準希薄領域で粘度にスケールリング則を適用すると、還元零ずり粘度 η_R^0 は、絡み領域の η^0 の分子量依存性 $\eta^0 \propto M^{3.4}$ と回転半径の分子量依存性 $\langle S^2 \rangle^{1/2} \propto M^\nu$ の指数 ν を用いて、高分子鎖の重なり度合い C/C^* の関数として次式で与えられる。

$$\eta_R^0 = \eta_{SP}/C[\eta] \propto (C/C^*)^{(4.4-3\nu)/(3\nu-1)} \quad (1)$$

ここで、 $\eta_{SP} = (\eta^0 - \eta_s)/\eta_s$ 、 η_s は溶媒粘度、 $C^* = 3M/(4\pi \langle S^2 \rangle^{3/2} N_A)$ 、 N_A はアボガドロ数である。 θ 点では $\nu = 1/2$ なので、式(1)から

$$\eta_R^0 \propto (C/C^*)^{5.8} \quad (2)$$

あるいは、

$$\eta_{SP}/M^{3.4} \propto C^{6.8} \quad (3)$$

となる^{1),3)}。

今回得られた粘度の結果のうち、 θ 状態での結果を従来の測定結果³⁾⁻⁵⁾と比較したのがFig. 1である。この図にはポリ α -メチルスチレンとポリスチレンの粘度の結果を、式(3)に対応させて $\eta_{SP}/M^{3.4}$ の濃度 C に対する両対数プロットで示してある。図中実線は式(3)を示しており、白抜き記号が今回得られた値である。若干ばらつきはあるが、 θ 状態では両高分子試料溶液のデータに差はなく、従来の結果と良く一致しており、実験結果がスケールリング則でよく説明できることを示している。

次に粘度の温度依存性を検討するために、 η_{SP} を $(T-\theta)/\theta$ に対してプロットしたのがFig. 2a, bである。Fig. 2aはポリ α -メチルスチレンの、Fig. 2bはポリスチレンの結果を示している。温度が低くなるにつれて、どちらの図に於ても η_{SP} はしだいに大きくなっていくが、特にポリ α -メチルスチレンの系では θ 点から30°C下がると、 θ 点での値に比べてほぼ2桁高くなっている。

Fig. 1 Double logarithmic plots of $\eta_{SP}/M^{3.4}$ vs. C for polystyrenes in DOP and poly(α -methylstyrenes) in BBP at the θ temperatures. Symbols are denoted in the figure. The solid line denotes the slope of eq. (3).^{3),5),6)}

一方、 θ 点より温度が高くなると、 η_{SP} の温度による変化は小さくなってきて、ポリスチレンの系では高温側ではほとんど温度による差が無くなっている。

更に、各測定温度での η_{SP} の濃度並びに分子量依存性を検討するために、Fig. 3aにポリ α -メチルスチレンの η_{SP} を濃度に対して両対数プロットで示した。また、Fig. 3bにはポリスチレンのデータを分子量の3.4乗で割った値の、濃度に対する両対数プロットを示した。図中の黒抜きの丸は、 θ 点での値を示している。また、Fig. 3b中のSM-10の10°Cにおける値は、Fig. 2bで内挿により求めた値である。

ポリスチレンのデータは少し荒れており、どちらの系においても各温度におけるデータの数が少ないので、それぞれの濃度依存性を直接求めることはできないが、図中実線で示したように各温度のデータは、 θ 点のデータに対して平行に引いた直線で表すことができる。この結果から、 θ 点以下の高分子溶液においても($\theta-30$)°C程度の温度範囲では、温度の変化と共に比粘度 η_{SP} は著しく増大するが、その濃度依存性は θ 溶媒の系^{3),5)}と同様に式(3)で表せると考えられる。また、ポリスチレンで検討した分子量依存性も式(3)と矛盾していない。しかし、式(3)では先に述べた η_{SP} の温度依存性は予測されないため、温度依存性については別の観点での検討が必要である。

Fig. 2 Plots of $\log \eta_{sp}$ vs. $(T-\theta)/\theta$ for poly(α -methylstyrenes) in BBP (a) and polystyrenes in DOP (b) at various concentrations. The symbols are the same as in Fig. 1. Concentrations are denoted in the figure.

Fig. 3 Concentration dependence of η_{sp} for poly(α -methylstyrenes) in BBP (a) and polystyrenes in DOP (b) at various temperatures. The symbols are the same as in Fig. 1 and the filled ones show the data at the θ temperature. Temperatures are denoted in the figure.

そこで25, 35, 46(Θ)°Cの三つの温度で、 α -005 の 0.15g/cm³ 溶液の定常流動開始後の応力成長測定を行い、絡みの強さの温度依存性を検討した。Fig. 4 に25°Cでの応力成長の結果を見かけの粘度 $\eta^a(t|\dot{\gamma}) = P_{21}(t|\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$ 対時間 t の形で示してある。ここで、 $P_{21}(t|\dot{\gamma})$ はずり応力、 $\dot{\gamma}$ はずり速度である。この図から明らかなようにΘ点以下でも、見かけの粘度は流動初期ではずり速度によらず一本の曲線になり、時間の経過とともに各ずり速度に対応する定常値に達するが、その値はずり速度の増加とともに減少している。また、ずり速度が高い場合にはオーバーシュートを示しており、よく知られている典型的な応力成長の結果と定性的に一致している^{1),2),6),7)}。他の温度においても同様な結果が得られた。

このような応力成長曲線の特徴は、次のように理解することができる。すなわち、高分子物質は絡み点密度で表される内部構造を持ち、その構造が粘弾性挙動を支配していて、粘度のずり速度依存性は有効絡み合い密度が減少することにより起きる。しかし、そのような構造変化は流動開始後瞬時に起きるのではなく、ある時間的遅れを伴って起きるので、流動初期では見かけの粘度はずり速度によらず一本の曲線になり、ある臨界歪みを超えると絡み点が破壊され、その構造変化に対応して定常状態の値に近づいていくと考えられる。梶浦らは⁸⁾このような考え方に基づいて網目崩壊モデルを提案し、平衡状態と定常状態の二つの内部状態間の転移を記述する転移関数を含む形の構成方程式を提出した。この構成方程式を用いれば、絡み合い網目構造が平衡状態から定常流動状態に移行するのに要する仕事量 ΔW が、

$$\Delta W = \gamma^2 \left\{ \int_0^{t_s} \eta^a(t|\dot{\gamma}) dt - t_s \eta(t_s|\dot{\gamma}) + 0.5 \Psi_{12}(t_s|\dot{\gamma}) \right\} \quad (4)$$

で計算できる。ここで、 t_s は定常状態に達した後のある時刻であり、 $\eta(t_s|\dot{\gamma})$ と $\Psi_{12}(t_s|\dot{\gamma})$ はそれぞれ定常ずり粘度と定常第一法線応力差係数である。この方法により五十野ら⁶⁾は、良溶媒中よりもΘ溶媒中で絡み合いの破壊エネルギーが大きい。すなわち、絡み合いが強いことを報告している。この結果は、前述のΘ溶媒中の方が良溶媒中に比べて低い重なり度合いで、粘度が絡み合い領

Fig. 4 Experimental transient viscosity $\eta^a(t|\dot{\gamma})$ after the onset of steady shearflow for 0.15g/cm³ solution of α -005 at 25°C. The shear rates are denoted in the figure and the uppermost curve shows the data in linear viscoelastic region.

域に入ることと対応している³⁾。

Θ点以下の高分子溶液について絡み合いの強さを評価するために、 α -005 の 0.15 g/cm³ 溶液の応力成長の結果に式(4)を適用した。得られた ΔW の値を Fig. 5 に示した。ここで得られた値は、 $\eta(\dot{\gamma})/\eta^0 = 0.67$ の場合の結果である。装置の測定限界などのために、ここに示した以外のデータは得られなかったが、すでに五十野ら⁶⁾の研究により $\Delta W/C^2$ が分子量及び濃度によらず、破壊された絡み点の数だけに依存することが明らかにされているので、温度変化にともなう絡み点の破壊エネルギーの変化を見るにはこれで充分であろう。Fig. 5 に示したように、温度の低下とともに絡み合いの破壊エネルギーが大きくなっているのは明らかである。

一方、絡み領域の定常状態コンプライアンス J_e は、弾性率の逆数に比例すると考えられるので、スケーリング則が成り立てば還元定常状態コンプライアンス $J_{eR} = (J_e CRT/M) \cdot \{\eta^0/(\eta^0 - \eta_s)\}^2$ は、

$$J_{eR} \propto (C/C^*)^{1/(1-3\nu)} \quad (5)$$

となる。Θ点では $\nu = 1/2$ なので、式(5)から

$$J_{eR} \propto (C/C^*)^{-2} \quad (6)$$

あるいは、

$$J_e \propto C^{-2} \quad (7)$$

となる。しかし、これまでのΘ溶媒中の実験結果は、式(7)に一致せず、ポリ α -メチルスチレンで $J_e \propto C^{-2}$ 、ポリスチレンで $J_e \propto C^{-2.3}$ 程度になり、良溶媒系ともほとんど差はなく、均一網目モデルの予測に近い^{3)~5)}。Fig. 6a, b にはそれぞれポリ α -メチルスチレン

Fig. 5 Temperature dependence of the work of network rupture ΔW for 0.15 g/cm³ solution of α -005 at the rate of shear ($\dot{\gamma}$) where $\eta^0/\eta(\dot{\gamma}) = 0.67$.

Fig. 6 Double logarithmic plots of J_e vs. C for poly (α -methylstyrenes) (a) and polystyrenes (b) in the θ solvents. The solid lines denote the data reported in previous papers^{3)~6)} and filled circles show the data α -005 in BBP at 50°C. The other symbols are the same as in Fig. 1.

ンとポリスチレンの J_e の結果が、 C に対する両対数プロットで示してある。図中実線はそれぞれの試料の θ 状態の絡み域のデータ^{3)~5)}である。さらに、比較のために θ 点より若干高い50°Cにおける α -005のBBP溶液のデータ⁶⁾を黒丸で示した。図から明らかのように、 J_e の場合にも従来のデータとよく一致している。

次に、定常状態コンプライアンス J_e の温度依存性を検討するために、 J_e を $(T-\theta)/\theta$ に対してプロットしたのがFig. 7である。図中のデータはそれぞれの θ 点を基準として、 $(T\rho/\theta\rho^0)$ を乗じて補正してあるが、この補正によるデータの変動はほとんど無視できる程度であった。SM-10とF-80の低濃度でのデータは、 θ 点以下で若干温度の減少とともに増加しているが、その変化はFig. 2に示した粘度の場合に比べればはるかに小さく、他のデータは温度によらずほぼ一定である。この結果とFig. 6の結果を併せて考えれば、今回の θ 点以下の高分子溶液の J_e の値は、以前に報告した良溶媒並びに θ 溶媒系のデータ^{1)~3)}ともほぼ一致しており、 J_e の値は溶媒能にほとんど依存しないと考えられる。

以上の結果から次の結論が得られる。 θ 点以下の高分子溶液の零ずり粘度の分子量並びに濃度依存性は、 θ 溶媒中とはほぼ同じであるが、その大きさは温度の減少とともに増加する。これは絡み合いの強さが、溶媒能が低下するほど増大するためと考えられる。

一方、定常状態コンプライアンスは θ 点以下においても良溶媒、 θ 溶媒系とほとんど変わらず、このことは溶液中の有効な絡み合い構造が溶媒能によってほとんど変化しないことを意味している。従って、 θ 点以下の高分子溶液がゲル状に見えるのは、弾性項が変化するのではなく、絡みの強さの増大による粘性項の増大により、系の緩和時間が非常に長くなるためであると考えられる。Fig. 8に、 η^0 と J_e の積で定義される重量平均緩和時間 τ_w の温度依存性を示した。図中点線は溶媒粘度の温度依存性を示している。図から明らかのように、低温側では τ_w は著しく増大しており、この結果は上述の結論を支持している。(1989年10月18日、第37回レオロジー討論会(九州)にて発表)

本研究の一部は平成元年度科学研究費補助金(N63430019)によって行われた。

Fig. 7 Plots of $\log J_e$ vs. $(T-\theta)/\theta$ for poly(α -methylstyrenes) in BBP and polystyrenes in DOP at various concentrations. The symbols are the same as in Fig. 1. Concentrations are denoted in the figure.

文 献

- 1) Graessley, W. W., *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974).
- 2) Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed. (1980), Wiley, NY, Chap. 17.
- 3) Takahashi, Y., Y. Isono, I. Noda, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **18**, 1002 (1985).
- 4) Takahashi, Y., I. Noda, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **18**, 2220 (1985).
- 5) Takahashi, Y., M. Umeda, and I. Noda, *Macromolecules*, **21**, 2257 (1988).
- 6) Isono, Y., and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **13**, 862 (1980).
- 7) Isono, Y., T. Fujimoto, H. Kajiura, and M. Nagasawa, *Polym. J. (Tokyo)*, **12**, 363 (1980).
- 8) Kajiura, H., M. Sakai, and M. Nagasawa, *Trans. Soc. Rheol.*, **20**, 575 (1976).

Fig. 8 Plots of $\log \tau_w$ vs. T for poly(α -methylstyrenes) in BBP (a) and polystyrenes in DOP (b). The symbols are the same as in Fig. 1. Dotted line denote the temperature dependence of solvent viscosity.