論 文

Dynamic Viscoelasticity of Telechelic Polybutadiene Ionomer Solutions

Hideki KITAO, Akihiko TAKADA and Norio NEMOTO

Graduate School of Engineering Science, Kyushu University

6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-81, Japan

We present results of dynamic viscoelastic measurements on toluene solutions of telechelic polybutadiene-magnesium ionomer, as one of model systems suitable for a study on structure and dynamics of associating polymers over a wide range of temperature T and polymer concentration C . T dependence of the viscosity is found to be expressed as the product of two contributions, one from local segmental motion and the other from the dissociation-association process of the end ionic groups with the activation energy, $E_a \approx 77 \text{ kJ/mol}$.

Keyword: CTPB/Viscosity/Dynamic Viscoelasticity/Activation energy/Dissociation-association process

テレケリックポリブタジエンアイオノマー溶液の動的粘弾性

北尾英樹* ・ 高田晃彦* ・ 根本紀夫*

(原稿受理 1997年6月30日)

1. はじめに

会合性高分子には重要な工業的応用性があり、理論的にも実験的にも多くの研究が行われている¹⁾。しかしながら、会合性高分子の官能基はポリマー主鎖に対してランダムに分布している場合が多く、そのため会合性高分子ゲルの構造および動的性質の解析が困難となっている。そこで、会合性高分子ゲル系を単純化するためにテレケリックポリマーをこの系のモデル系として考え、上記の問題について様々なアプローチがなされている。これまで架橋点クラスターの存在が提唱されているが^{2)~5)}、均質な構造を持つテレケリックポリマーのバルク試料の作製は非常に難しく、通常不均質構造をとることが多い。本研究ではテレケリックポリマーによる均質な会合性高分子ゲルを作製し、動的粘弾性測定により一時架橋構造の動的性質を明らかにすることを目的とし実験を行った。

2. 実験

2・1 試料

テレケリックポリマーとして主鎖がポリブタジエンでその両末端のみにカルボキシル基をもつポリブタジエン（日本合成ゴム社製 数平均分子量 5200 以下 CTPB と略す）を用いた。試料の作製は 10wt%CTPB/デ

カリン溶液に CTPB と等モルのビバリン酸マグネシウムを加え、減圧下アルゴン雰囲気中で反応を行った。以下に示す反応スキームにおいてデカリンとビバリン酸の共沸が起こり、ビバリン酸を除去することができ、両末端で錯体を形成する目的物 CTPB-Mg を得ることができる。

生成物を 5 倍量メタノール中で再沈精製したのち、減圧乾燥した。この CTPB-Mg 錯体をトルエン溶液として調製し、均一な試料を得るために 80℃の恒温層中で一日攪拌した。

2・2 測定

測定には CARRI-MED 社平行平板型ストレス制御型レオメーターを用い、CTPB-Mg トルエン溶液を高分子濃度範囲 20~70wt%および温度範囲 15~55℃、角周波数 $\omega = 0.01 \sim 100 \text{ rad/s}$ で動的粘弾性測定を行った。また原試料の CTPB の粘度測定も同一の濃度および温度範囲で行った。

3. 結果および考察

3・1 動的粘弾性

未反応 CTPB のトルエン溶液はせん断速度に依存しない Newton 流体の挙動を示した。一方、CTPB-Mg トルエン溶液は顕著な粘弾性を示した。

各温度における貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ および損失弾性率 $G''(\omega)$ を横軸シフトして重ね合わせを試みた結果をFig. 1に示す。重ね合わせは良好であり、縦軸シフトを行う必要がなかったことから各温度で同一の緩和機構が存在し、温度変化に伴う会合状態の変化が無いことが分かった。横軸シフト因子 a_T はアレニウス型の温度依存性を示した。

$$\ln a_T = A + E_a/RT \quad (1)$$

これより、CTPB-Mg 錯体の見かけの流動活性化エネルギー E_a は約128kJ/molであると求められた。また、各濃度での重ね合わせデータを縦横両方向にシフトさせ重ね合わせたところ、時間-濃度換算則がほぼ成立し、縦軸シフト因子 b_c は濃度の7.75乗に従い増加した。

Fig. 1 高分子濃度 40wt%CTPB-Mg/トルエン溶液の貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ および損失弾性率 $G''(\omega)$ の重ね合わせ

3・2 粘度 η の温度依存性

CTPB-Mg 錯体の粘度は未反応 CTPB と比べ数桁大きくなり、また強い温度依存性を示すようになった。未反応 CTPB のような粘性流体においては高分子鎖間の局所摩擦の効果がその粘度に大きく寄与している。CTPB-Mg 錯体の粘度にも同様の寄与が存在することが考えられるが、上で述べたような η のより強い温度依存性は他の寄与が存在していることを示唆している。CTPB-Mg 錯体の粘度に対する高分子の局所摩擦の寄与を取り除くために CTPB-Mg 錯体の粘度を同一濃度の CTPB の粘度で除した換算粘度を温度の逆数に対してプロットした結果をFig. 2に示す。図より各濃度における直線がほぼ同一の傾き 4.0×10^3 をもつことがわかる。これは、この濃度範囲内においては濃度に依存しない同一の緩和機構が存在している事を示している。この直線を以下の式で表す。

$$\eta_{CTPB-Mg} = \eta_{CTPB} \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

これより、CTPB-Mg 錯体には、活性化エネルギー $E_a \approx 77\text{kJ/mol}$ を持ち粘度に寄与するエネルギーの散逸機構が存在することが分かった。この散

逸機構は架橋点クラスターの解離会合によるものであると考えるのが妥当であろう。クラスターの形成は溶媒として無極性溶媒であるトルエンを用いているためにマグネシウムが解離せず、双極子相互作用による架橋部の会合が起こっていることによるものと考えられる。

Fig. 2 換算粘度 $\eta_{CTPB-Mg}/\eta_{CTPB}$ の温度依存性

4. 結論

- (1) 未反応 CTPB はせん断速度に依存しない粘性流体としての性質を示したが、マグネシウムを用い両末端に錯体形成させた CTPB-Mg 錯体は一時架橋構造を有するゲルに見られるような粘性と弾性の性質を示す。
- (2) 粘弾性データの重ね合わせより、温度変化による構造変化が無いことが分かった。
- (3) CTPB-Mg 錯体の見かけの活性化エネルギーは約128kJ/molであり、この内の約77kJ/molは架橋点クラスターの解離会合による寄与であると考えられる。

謝辞

CTPB試料をご提供して頂いた日本合成ゴム株式会社に感謝致します。

文献

- 1) Ragnar Johnsson, Macromolecules, 1995, 28, 8504
- 2) Shoichi Kutsumizu, Shinichi Yano, J. Polym. Sci., 1996, 28, 299
- 3) M. Hara, A. H. Lee and J. Wu, J. Polym. Sci., 1987, 25, 1407
- 4) Pierre vanhoore and Richard A. Rogister, Macromolecules, 1996, 29, 598
- 5) A. Eisenberg, B. Hird and R. B. Moore, Macromolecules, 1990, 23, 4098