

非晶性高分子の単分子集合体の物性

Physical Properties of Single-chain Collective Particles of Amorphous Polymer

○竹内直希¹, 星徹², 萩原俊紀², 澤口孝志², 矢野彰一郎²*Naoki Takeuchi¹, Toru Hoshi², Toshiki Hagiwara², Takashi Sawaguchi², Shoichiro Yano²

Abstract: It is known that the flexible polymer without entanglement forms the entanglement, when the chain length is sufficiently lengthened. However, not only the research on the entanglement formation has been limited, but also its physical properties of single-chain collective particles and entanglement formation process clarify. In this communication, we try to prepare the single-chain particle and its collective particles such as powder and film, and measure their physical properties.

1. 緒言

屈曲性高分子は鎖長が十分長くなると熱力学的に絡み合いを形成して安定化していることが知られている。絡み合いを起こす分子鎖長を有する絡み合いの無い非晶性高分子（単分子）鎖はガラス転移温度（ T_g ）以上の温度で軟化溶解し絡み合いを形成し、最終的に絡み合い熱平衡状態に達すると理解されている。非晶性単分散ポリスチレン（PS）鎖が重なる濃度（ C_0^* ）以下で分子が孤立して存在する希薄溶液を非溶媒にスプレーして再沈殿するか、あるいは凍結乾燥して得た絡み合い度の低い高分子粉末の T_g がバルクのそれより低くなるという現象が報告されている^[1]。ごく最近、扇澤らは PS 溶液の凍結乾燥粉末の T_g が溶液濃度の減少とともに低下し、 C_0^* 以下に希釈すると T_g が一定になること、および C_0^* 以下の濃度で調製した粉末は 190°C で加熱すると時間とともに T_g が上昇しフィルムとなるが、バルク PS の T_g に達しないことを報告した^[2]。このように絡み合い形成に関する研究は限定されているだけでなく、高分子単分子鎖粒子および熱平衡に達していない絡み合い形成過程に関わる高分子集合体（粉末およびフィルム）の物性は明らかにされていない。本研究では、非晶性高分子であるポリメタクリル酸メチル（PMMA）の単分子鎖粒子を調製し、その集合体であるフィルム状ディスクを作製し、物性を明らかにする。

2. 実験

PMMA はリビングアニオン重合で合成された SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC. 製単分散 PMMA を用いた。THF 中の PMMA（ランダムコイル）鎖が接触する濃度（ C_0^* ）以下の希薄溶液中の PMMA 鎖は孤立鎖として存在している。絡み合いの無い PMMA 鎖粒子は単分散 PMMA ($M_w 2.98 \times 10^5$, $M_w/M_n 1.02$) を C_0^* 以下の PMMA 濃度 (0.5wt%) を調製した後、PMMA の非溶媒ヘキサンに少量ずつ滴下し孤立 PMMA 鎖を再沈殿凍結し調製した。生成した単分子鎖粒子の集合した粉末を濾別回収し、 60°C で減圧乾燥後、デシケーター中で保存した。また、対照試料として、 C_0^* 以上の濃度 (7wt%) の THF・PMMA 溶液の再沈殿によって絡み合いが形成されている粉末を同様の方法で調製した。

フィルム状ディスクは、 T_g 以上の 140°C で加圧して調製した。

140°C では 30MPa で 1, 24 および 48h 加熱した。

ディスクの物性は、示差走査型熱量 (DSC) 曲線から求めた熱物性 (T_g) や動的粘弾性(DMA)曲線による力学的特性から評価した。測定条件は以下の通りである。

DSC: 昇温時温度範囲 $20 \sim 160^\circ\text{C}$ 設定 (実温度は 145°C)、冷却時温度範囲 $160 \sim 20^\circ\text{C}$ 、 N_2 雰囲気、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、降温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

DMA: 温度範囲 $20 \sim 250^\circ\text{C}$ 設定、 N_2 雰囲気、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、周波数 0.5Hz。

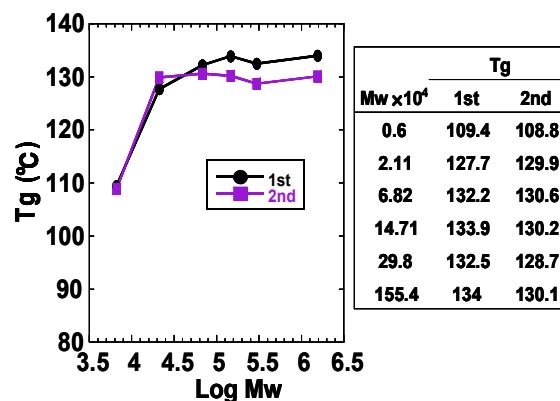


Fig. 1 Plot of T_g vs. M_w of the commercial PMMA powder as received.

1: 日大理工・院(前)・応化. Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2: 日大理工・教員・応化. College of Science and Technology, Nihon University.

3. 結果および考察

Fig. 1 に市販単分散 PMMA 粉末試料の DSC 曲線から求めた T_g 値 (1strun および 2ndrun) を分子量に対してプロットした. バルク非晶性高分子鎖の自由体積が約 2.5% になるとガラス化し熱転移として DSC 曲線に現れ, この熱転移を T_g とする. その T_g は分子量の増加とともに上昇するが, その上昇率は徐々に減少し, やがて一定値 ($T_{g\infty}$) に漸近することが知られている. 図から絡み合い熱平衡状態の $T_{g\infty}$ は概ね 130°C ($M_w 2.98 \times 10^5$, $M_w/M_n 1.02$) と考えられる.

Fig. 2 に絡み合いが形成される C_0^* 以上の濃度 (7wt%) で調製した PMMA 粉末を 140°C 加熱して得たフィルム状ディスクの DSC 曲線を示す. T_g は, 1h 加熱で約 130°C となったが, 48h 加熱においてさえ変化せず 130°C 付近の値を保った. つまりこの PMMA は絡み合い熱平衡状態にあると判断される.

Fig. 3 に C_0^* 以下の濃度 (0.5wt%) で調製した絡み合いの無い単分子鎖粒子集合粉末を 140°C で加熱して得たフィルム状ディスクの DSC 曲線を示す. T_g は 1h 加熱で 119°C (2ndrun 119°C) となり, 24h 加熱では 129°C (2ndrun 130°C), 48h 加熱では 130°C (2ndrun 130°C) となった. このような加熱時間の増加による T_g の上昇は, 絡み合いの形成されていない PMMA の孤立鎖が T_g 以上の温度での加熱によって絡み合い形成が進行したことによると考えられる. また, 24h の加熱以降は T_g が 130°C 付近となり, ほぼ $T_{g\infty}$ に近づいていると考えられる.

Fig. 4 に C_0^* 以下の濃度 (0.5wt%) および C_0^* 以上の濃度 (7wt%) で調製したフィルム状ディスクの DMA 曲線を示す. ゴム状プラトー領域における貯蔵弾性率 (E') では, どの温度においても調製濃度 7wt% で 1 時間加熱した試料の E' 値が最高で, ついで調製濃度 0.5wt% で 24 時間加熱した試料, そして調製濃度 0.5wt% で 1 時間加熱した試料の順に低下した.

以上のように, PMMA 濃度 0.5wt% で調製した溶液から, 絡み合いのない単分子鎖粒子集合体が得られ, それを T_g 以上の温度で加熱することにより絡み合いが進行し T_g が $T_{g\infty}$ (130°C) に近づくが, 絡み合い熱平衡状態に達していないことが, DMA 測定から明らかとなった.

【参考文献】

- [1] (1) J. Ding et al., *Polymer*, **34**, 3325(1993); (2) D. Huang et al., *Macromolecules*, **32**, 6675(1999); (3) P. Bernazzani et al., *Eur. Phys. J.*, **8**, 201(2002).
 [2] 衣笠, 久保山, 扇島, 高分子学会予稿集, **59**(2), 3072(2010).

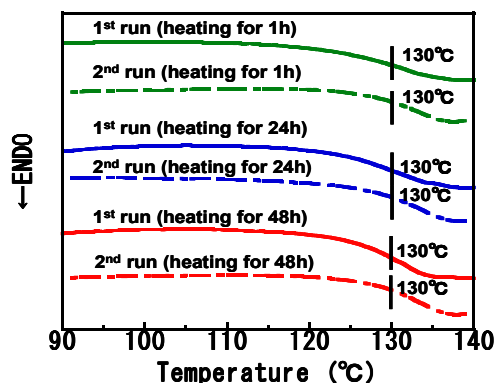


Fig. 2 Effect of heating time at 140°C on T_g of the film disc of PMMA prepared from high-concentration solution.

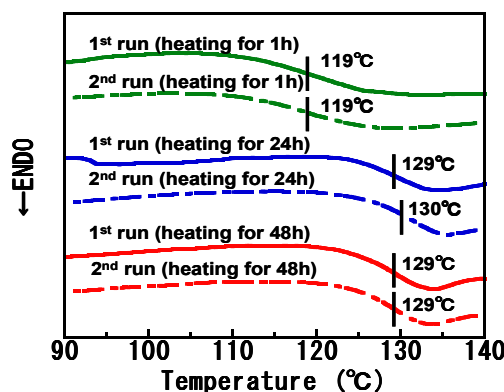


Fig. 3 Effect of heating time at 140°C on T_g of the film disc of PMMA prepared from dilute solution.

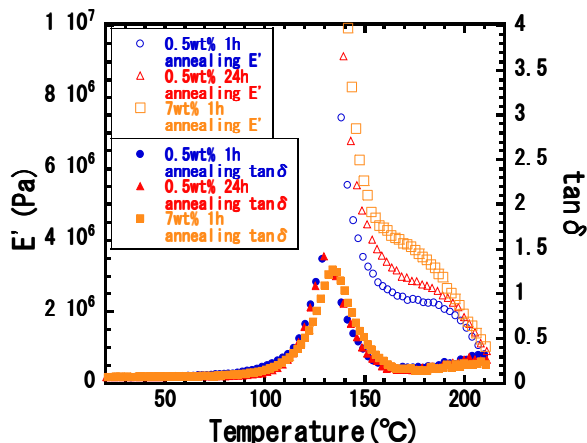


Fig. 4 DMA curves of the film disc of PMMA prepared from dilute and high-concentration solution as a function of heating condition.