

高分子複合系の構造形成

高橋正人
信州大学繊維学部精密素材工学科

1. 緒言

平成10年度に掲げた5つの課題の内、今年度比較的多くの成果が得られた3課題について、成果の概要を述べる。

2. 多糖/水系の熱処理によるゲル化

これまでゲル化しないとされてきたキサンタンなどの多糖水溶液をソル状態で熱処理した後冷却することにより強固で安定なゲルが得られることを見出し、これについての研究を行ってきた。得られたゲルのゲル-ソル転移点と貯蔵弾性率 G' は熱処理時間の増加と共に増加した。熱処理過程における系内の不凍水量を測ったところ、図1の様に減衰振動的に変化することがわかった。多糖分子鎖による水の吸脱着を表す式に多糖分子鎖の拡散の効果を入れた現象論的理論式を導出してこの過程を考察したところ図1の変化を良く再現する式

$$n(t) = C \exp(-\gamma t) \cos(\omega t + \delta) - n_{\infty} \quad (1)$$

を得た。

3. LLDPE/テカリン 熱可逆ゲルのゲル融点

結晶性の合成高分子は、溶液中で形成する微結晶を架橋点として熱可逆ゲルを形成する。3次元的なゲルの網目構造の形成には系内での高分子鎖の重なりが不可欠であり、それゆえ、ゲルの架橋構造は、高分子鎖の重なりによって決まると考えてよい。このことを考慮することにより、結晶性高分子の熱可逆ゲルのゲル融点が

$$T_m^g = \tau (c/c^*)^{0.02} \quad (2)$$

のスケールリング則に従うことを示した。図2に分子量の異なるLLDPE/テカリン熱可逆ゲルのゲル融点を(2)式に従ってプロットした結果を示す。データは分子量によらず1本の重ね合わせ曲線に乗り(2)式が良く成り立っていることを示している。

4. ポリスチレン/ポリ2-クロロスチレン混合系の相図

2成分混合液体系は、系により、その臨界温度 T_c や臨界組成 c_c は異なるが、相図の形は普遍的であることがわかっている(対応状態原理)。ポリマーブレンドも2成分混合液体系と同じ普遍性を持つと期待されているが、実験上の困難により確かめられてはいない。我々は、表記の系に対して対応状態原理

$$T/T_c = F(c/c_c)$$

がよい近似で成り立つことを示すことに成功した。

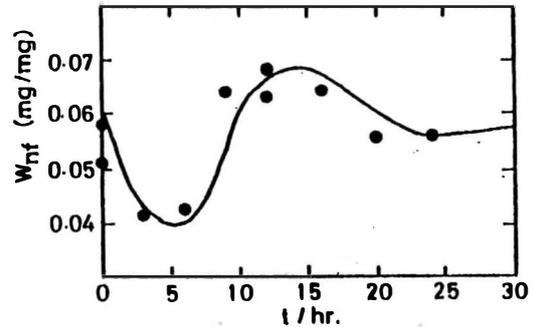


Fig.1 Time evolution of the amount of non-freezing water in annealing process of 1 wt% xanthan aqueous solution at 40°C.

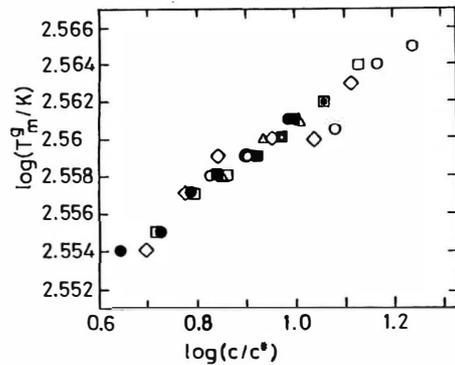


Fig.2 Scaling plots of T_m^g versus concentration c for quenched gels with $M_w = 5.6 \times 10^4$ (Δ), 6.9×10^4 (\blacksquare), 11×10^4 (\bullet), 12×10^4 (\diamond), and 15×10^4 (\square), 19×10^4 (\circ).

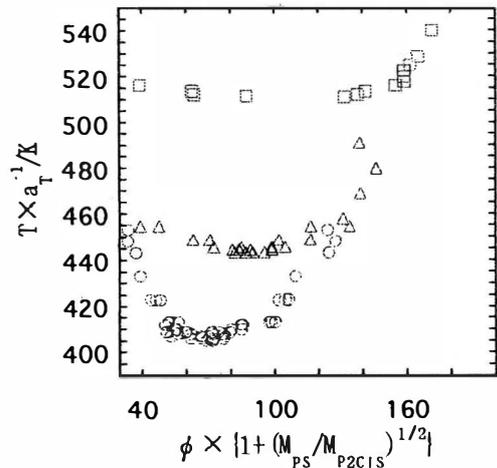


Fig. 3 Scaling plots of phase diagrams of PS/P2-CIS ($M_w = 65,000$) blends with PS molecular weight $M_w = 44,100$ (\circ), $75,700$ (Δ) and $105,000$ (\square).