

# ●誘電緩和測定と粘弾性測定による高分子ブレンド中高分子鎖運動の観察

基盤技術研究所 物性評価グループ 高田じゆん

一般に異種高分子のブレンド系は非相溶であるが、相溶性を示すブレンド系も多く見出されている。しかし、こうしたブレンド系中では高分子同士が静的に相溶していても、自己濃縮などの効果により成分高分子鎖の濃度は完全に均一とはならない(動的不均一性)。そのため、各高分子鎖の摩擦状態に違いが生じ、比較的スケールの小さなセグメントオーダーの運動では緩和モード分布が広がることが知られている。しかし、高分子鎖全体程度のスケールの運動(グローバルダイナミクス)に対する動的不均一性の影響については十分に検討されていない。

そこで本研究ではA型双極子を持ち、両末端間ベクトルの運動が誘電活性であるポリイソプレンと、誘電不活性であるポリ(p-t-ブチルスチレン)のブレンド試料に対して、誘電緩和測定と粘弾性測定を行い、各成分高分子鎖のグローバルダイナミクスに対する動的不均一性の影響を検討した。その結果、グローバルダイナミクスの運動性の違いによって、動的不均一性から受ける影響は異なることが見出された。

## 1 緒言

一般に異種高分子のブレンド系は非相溶であるが、相溶性を示すブレンド系も多く見出されている<sup>1-15)</sup>。しかし、こうしたブレンド系中では高分子同士が静的に相溶していても、モノマーが連結されていることによって同種のセグメントは局所的に濃縮される傾向があり、セグメント程度のスケールにおける成分高分子鎖の濃度が完全に均一となることはない<sup>2-8)</sup>。この自己濃縮(self-concentration)により、相溶性ブレンド中の異種成分鎖のセグメントは、異なる運動性を示すことがある。また、高分子鎖の固有セグメント摩擦は各成分鎖で同じではない場合が多く、この固有摩擦の差も、異種成分鎖のセグメント運動に違いをもたらす原因となる。さらに、成分鎖の濃度はセグメント程度から高分子鎖全体の拡がり(以上)にわたる種々のスケールにおいて動的に揺らいでおり、対応するスケールでの高分子鎖の運動に影響を与える。

この自己濃縮、固有摩擦の差、濃度揺らぎという要因により、相溶性高分子ブレンド系の緩和モード分布は、成分高分子単体の緩和モード分布に比べてブロードになる。特に、セグメント緩和のモード分布に関しては、前述の要因が各成分のガラス転移温度  $T_g$  の差や、この差に対応する温度-時間換算則の破れをもたらすことが明らかにされている<sup>2-14)</sup>。同様に、高分子鎖の拡がり程度の大きなスケールにおける成分高分子鎖の運動(グローバルダイナミクス)を反映する終端緩和にも、上記の要因による複雑性が現れることが予想される。しかし、これまでの研究ではこうした挙動は観察されていない<sup>2-8,12-14)</sup>。たとえば、浦川らは、A型双極子を持ち、大きなスケールの運動が誘電活性となるシス-ポリイソプレン(以下、PIと略記する)と、A型双極子を持たないポリビニルエチレン(1,2-ポリブタジエン; 以下PVEと略記する)の相溶性ブレンドの誘電緩和を詳細に検討し、終端誘

電緩和に対応するPI鎖の拡がりをブレンド内の空間スケールの基準長とすることで、PIとPVEの両成分のセグメント運動の空間スケールは異なり、自己濃縮の描像が成立していることを明らかにした<sup>6-8)</sup>。しかし、PIの終端誘電緩和には温度-時間換算則の破れなどの複雑性は観察されず、PI鎖のグローバルダイナミクスは濃度揺らぎなどの影響をほとんど受けないことも見出されている<sup>8)</sup>。この結果は、ブレンド系内の全てのPI鎖が同一の摩擦状態・同一のからみ合い環境にあることを意味している。おそらく、測定に使用したブレンド中ではPI、PVEの各成分鎖とも十分に重なり合った状態にあり、濃度揺らぎの波長が小さいことや、各成分鎖のバルクでの  $T_g$  の差 ( $T_{g,PVE} \cong 0^\circ\text{C}$ ,  $T_{g,PI} \cong -70^\circ\text{C}$ ) に反映される固有セグメント摩擦の差があまり大きくないことが、PI鎖のグローバルダイナミクスに対する濃度揺らぎの影響が観察されなかった原因だと推察される。

この推察に基づき、我々はPIとポリ(p-t-ブチルスチレン; 以下、PtBSと略記する)のブレンド系に着目して、系内の各成分鎖のグローバルダイナミクスを検討した<sup>16)</sup>。PIとPtBSのブレンド系は下限臨界温度(LCST)型の相分離挙動を示すが、その臨界温度  $T_{LCST}$  は非常に高く(分子量が数万程度のPIとPtBSの組み合わせでは  $T_{LCST} > 200^\circ\text{C}$ )、通常の温度域では相溶状態にあることが知られている<sup>15)</sup>。また、バルク系の  $T_g$  の大きな差 ( $T_{g,PtBS} \cong 150^\circ\text{C}$ ,  $T_{g,PI} \cong -70^\circ\text{C}$ ) を反映して、PIとPtBSの固有セグメント摩擦は大きく異なると考えられ、濃度揺らぎがブレンド系中の高分子鎖のグローバルダイナミクスに影響を与えることが期待された。以下でその詳細を報告する。

## 2 実験

### 2.1 試料

Table. 1に本研究で使用したPI-20試料、PtBS-70試料と

PS-40試料(ポリスチレン)の分子特性をまとめた。試料コードは1000を単位とする分子量を表す。PtBS-70はベンゼン中、s-ブチルリチウムを用いたアニオン重合で合成し、光散乱GPC測定装置(CO-8020, DP-8020, LS-8000, Tosho)で特性決定したものである。PI-20はKurarayから供与されたものであり、PS-40はToshoより購入したものである。

測定に使用したのはPI-20/PtBS-70=8/2(wt/wt)とPI-20/PS-40=8/2(wt/wt)のブレンド試料である。ブレンドは、所定の重量比のPI-20とPtBS-70を共通良溶媒であるテトラヒドロフランに総濃度が10wt%になるように溶かし、この溶液を大量のメタノール/アセトン=8/2の混合溶媒(非溶媒)に滴下してポリマーを沈澱させ、沈殿物を真空中85°Cで乾燥させるという方法で調製した。PI-20/PS-40ブレンド試料も同様の方法で調製した。

Table 1. Characteristics of Samples.

Code	$10^{-3}M_w$	$M_w/M_n$
PtBS-70	69.5	1.03
PI-20 <sup>a</sup>	19.9	1.10
PS-40 <sup>b</sup>	39.7	1.05

a : Supplied from Kuraray Co.

b : Supplied from Tosho Co.

## 2.2 測定

前述のブレンド試料に対して、ARES(Rheometrics社製)を用いて、30~70°Cの温度範囲で動的粘弾性測定を行った。ひずみは10%以下とし、線形領域での貯蔵および損失弾性率 $G'$ , $G''$ を測定した。測定は直径30.0mmの平行円板型ジオメトリ中で行った。この平行円板はテフロンとセラミックスで絶縁されたステンレス製の主電極(ガード電極付)および、同様に絶縁された対電極よりなる。この平行円板を誘電セルとしても使用し、粘弾性測定後のブレンド試料に対し、30~70°Cの温度範囲で動的誘電測定を行った。測定にはインピーダンスアナライザー(1260, Solartron)と誘電インターフェイス(1296, Solartron)を用いた。

PI-20単体とPtBS-70単体に対しても動的粘弾性測定および誘電緩和測定を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 ブレンド成分のバルク系における挙動

PI-20/PtBS-70ブレンド系の成分であるPI-20とPtBS-70は、それぞれバルク状態において温度-時間換算則に従った。バルク系の動的データと温度-時間換算則の移動因子 $a_T$ は、ブレンド系内の成分鎖のダイナミクス解析のための基礎情報となる。以下では、これらのバルク系のデータについて述べる。

### 3.1.1 PI-20バルク系

Fig. 1に基準温度 $T_{r,bulk}=30^\circ\text{C}$ におけるPI-20バルク系の $G'$ , $G''$ データおよび動的誘電損失( $\epsilon''$ )データの $\omega$ 依存性を示した。 $\epsilon''$ は $10^4$ 倍して $G'$ , $G''$ と比較した。PI-20はバルク系PIのからみ合い点間分子量 $M_{e,PI}$ ( $\approx 5.0 \times 10^3$ )の約4倍の分子量を持ち、ややからみ合った状態にある<sup>17,18</sup>)。これを反映して、Fig. 1では、ややからみ合った高分子鎖に特徴的な $G'$ , $G''$ の $\omega$ 依存性( $G'$ 曲線と $G''$ 曲線の交差)が観察された。また、PtBSとは異なり、PIはA型双極子を持つので、終端粘弾性緩和を誘起するグローバルダイナミクスが顕著な誘電緩和も引き起こすことがFig. 1から確認された。

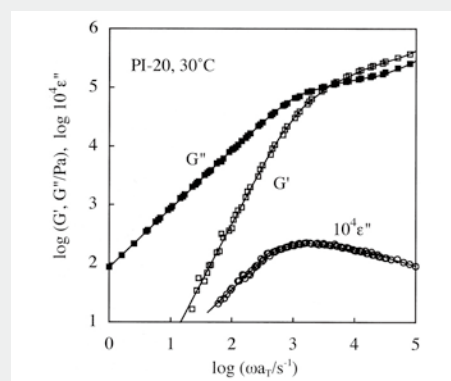


Fig.1 Storage and loss moduli,  $G'$  and  $G''$ , and dielectric loss  $\epsilon''$ , obtained for the bulk PI-20 sample. The  $\epsilon''$  data are multiplied by a factor of  $10^4$  and compared with the moduli data. The time-temperature superposition held excellently for those data reduced at  $30^\circ\text{C}$  are shown.

Fig. 2は、PI-20バルク系の基準温度 $T_{r,bulk}=30^\circ\text{C}$ に対する移動因子 $a_T$ を基準温度からの温度差 $T-T_r$ に対してプロットした結果である。実線は(1)式に示したWLF式による計算結果である<sup>19</sup>)。

$$\log a_T = -\frac{4.425(T-T_{r,bulk})}{140.0+T-T_{r,bulk}} \quad (1)$$

PI-20の終端粘弾性緩和と誘電緩和が共にグローバルダイナミクスによって誘起されていることを反映して、 $G'$ , $G''$ に対する $a_T$ ( $\square$ )と $\epsilon''$ に対する $a_T$ ( $\circ$ )はよく一致し、同一のWLF式で記

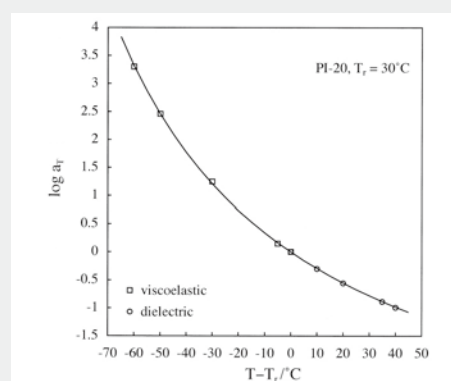


Fig.2 Shift factor  $a_T$  obtained for the viscoelastic  $G''$  data (squares) and dielectric  $\epsilon''$  data (circles) of bulk PI-20 sample. The solid curve indicates the WLF eq(1).

述されることが確認された。

### 3.1.2 PtBS-70バルク系

Fig. 3に基準温度  $T_{r,bulk}=180^{\circ}\text{C}$ における、PtBS-70バルク系の  $G'$ ,  $G''$  データを示した。PtBSはA型双極子を持たないため、グローバルダイナミクスによる誘電緩和は観察されない。そのため  $\epsilon''$  データは示していない(PtBSのセグメントの緩和は誘電活性である。しかし、その緩和は今回の測定周波数範囲より高い周波数領域に存在するため、観察されていない)。Fig. 3では  $G'$  曲線と  $G''$  曲線の交差は観察されず、PtBS鎖はほとんどからみ合いがない状態にあると考えられた。後述するように、PtBSバルク系の測定結果はRouse modelとよく一致しており、このことも「からみ合いがほとんどない」ということを支持している。

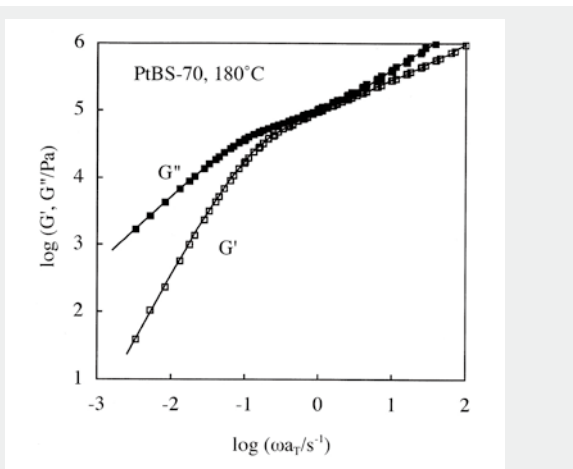


Fig. 3 Storage and loss moduli,  $G'$  and  $G''$ , obtained for the bulk PtBS-70 sample. The time-temperature superposition held for these data, and the data reduced at  $180^{\circ}\text{C}$  are shown. The PtBS chain having no type-A dipoles exhibited no significant dielectric relaxation in the range of  $\omega$  examined.

Fig. 4は、PtBS-70バルク系の基準温度  $T_{r,bulk}=180^{\circ}\text{C}$  に対する移動因子  $a_T$  を基準温度からの温度差  $T-T_r$  に対してプロットした結果である。実線は(2)式に示したWLF式による計算結果である。

$$\log a_T = -\frac{10.0(T - T_{r,bulk})}{116.5 + T - T_{r,bulk}} \quad (2)$$

PtBS-70バルク系においても、移動因子  $a_T$  はWLF式で記述されることが確認された。

### 3.2 ブレンド試料の動的挙動の概観

$30^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$ におけるPI-20/PtBS-70ブレンド試料の  $G'$  ( $\square$ ),  $G''$  ( $\blacksquare$ ) と  $\epsilon''$  を Fig. 5に示した。  $\epsilon''$  ( $\circ$ ) は  $10^4$ 倍して  $G'$ ,  $G''$  と比較した。図中の細い実線と点線は後述する方法で換算したPI-20バルク系の  $\epsilon''$  データと複素弾性率である。

ブレンド試料の  $G'$ ,  $G''$  に注目すると、  $G' \propto \omega^2$ ,  $G'' \propto \omega$  という関

係で特徴付けられる終端粘弾性緩和が観察された。PtBSはA型双極子を持たないので、終端誘電緩和はブレンド中のPI-20鎖のグローバルダイナミクス(両末端間ベクトルの揺らぎ)に帰属される。

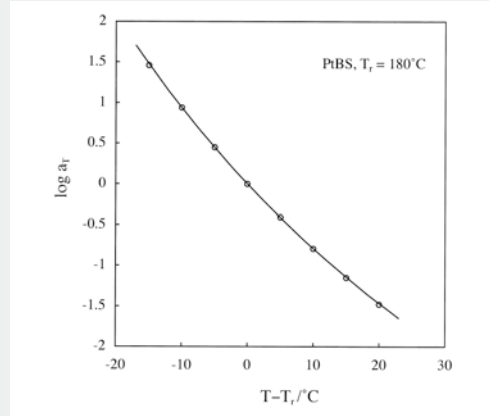


Fig.4 Shift factor  $a_T$  of obtained for the  $G^*$  data of bulk PtBS-70 sample. The solid curve indicates the WLF eq(2).

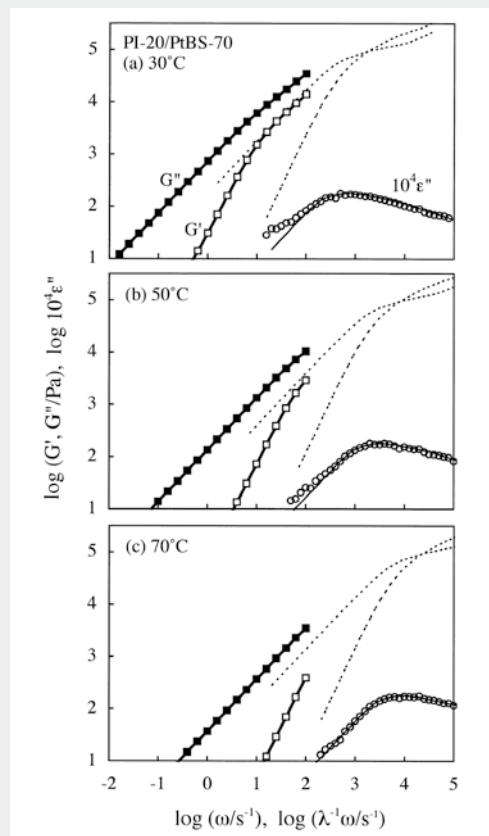
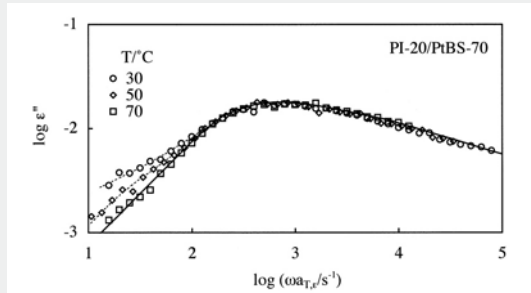


Fig.5 Storage and loss moduli,  $G'$  and  $G''$ , and dielectric loss  $\epsilon''$ , obtained for the PI-20/PtBS-70 blend with the PI/PtBS composition of 8/2 (w/w) at  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ , and  $70^{\circ}\text{C}$ . The  $\epsilon''$  data (unfilled circles) are multiplied by  $10^4$  and compared with  $G'$  and  $G''$  data (unfilled and filled squares). These data are plotted against the angular frequency  $\omega$ . Thin solid and dotted curves indicate the dielectric and viscoelastic data of bulk PI normalized by PI volume fraction in the blend,  $\phi_{PI} \epsilon''_{PI-bulk}(\omega)$  and  $\phi_{PI} G^*_{PI-bulk}(\omega)$ .

図中の細い実線は、PI-20バルク系の $\epsilon''$ データにブレンド中のPI-20の体積分率 $\phi_{PI}(=0.81)$ を乗じた換算データ $\phi_{PI}\epsilon''_{PI-bulk}(\omega)$ を、ブレンド中の $\epsilon''$ データに重なるようにシフトさせたものである。いずれの温度でも、 $\epsilon''$ 極大より高周波数側ではブレンド系とバルク系のデータはよく重なっており、緩和モードの分布は等しいと考えられた。しかし、30℃と50℃の $\epsilon''$ 極大より低周波数側ではブレンド系データにはバルク系には存在しない遅い緩和が現れており、重ね合わせが成立していない。このことはFig. 6から、より明確に確認された。

各温度での $\epsilon''$ データを $\omega$ 軸方向に因子 $a_{T,\epsilon}$ だけ移動して、重ね合わせを行った結果をFig. 6に示した。基準温度は30℃とした。前述のように、測定温度が低いほど低周波数側の緩和モード分布が広くなり、温度-時間換算側を満たさないことが確認された。このことは、30℃、50℃でのブレンド系中には、他のPI鎖よりも緩和が遅い少量のPI鎖が存在することを示している。また、70℃ではブレンド系の $\epsilon''$ データとバルク系の換算データ(細い実線)が、よく重なっていることから、前述の緩和が遅い成分が検出されなくなっていると考えられた。



**Fig.6 Test of the time-temperature superposability for the  $\epsilon''$  data of the PI-20/PtBS-70 blend with the PI/PtBS composition of 8/2(w/w). The data at 50 and 70℃ are shifted along the  $\omega$  axis by a factor  $a_{T,\epsilon}$ . The solid curve indicates the normalized dielectric data of bulk PI (identical to the thin solid curves shown in the top panel of Fig. 5).**

### 3.3 ブレンド中の成分鎖ダイナミクスに対する濃度揺らぎの効果

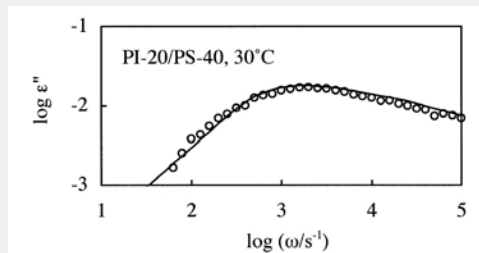
#### 3.3.1 PI-20鎖

各成分鎖に対する濃度揺らぎの効果を考える場合、それぞれの鎖の緩和速度がどのような関係にあるかが重要になる。Fig. 5中の点線は、 $\epsilon''$ データからブレンド系中でのPI-20鎖の終端緩和時間を求め、それとバルク系PI-20の粘弾性データを用いて、ブレンド系中でのPI-20鎖の粘弾性挙動を推定したものである。この点線データと実測データ(□, ■)を比較すると、実測データの終端粘弾性緩和が現れる時点では、すでにブレンド系中PI-20鎖の終端緩和は終了しており、実測データの終端粘弾性緩和はPtBS-70鎖のグローバルダイナミクスに帰属できる。この帰属に基づいて、各成分鎖の終端緩和時間を比較すると、ブ

レンド系中でのPI-20鎖の終端緩和時間はPtBS-70鎖より短くなっていることが確認された。

このことを考慮すると、PI鎖に対する温度-時間換算則の破れは、以下の状況を反映していると考えられた。ブレンド系中のPtBS-70鎖の濃度 $C_{PtBS}(=0.19\text{g cm}^{-3})$ は重なり濃度 $C^*_{PtBS}(=0.10\text{g cm}^{-3})$ と大差ないので、PtBS-70鎖の拡がり $R_{g,PtBS}(=6.5\text{nm})$ 程度の波長までPtBS-70鎖の濃度揺らぎは発現可能であると考えられる。この揺らぎの解消にはPtBS-70鎖の緩和時間 $\tau_{PtBS}$ 程度の時間を要するが、ブレンド系中のPI-20鎖の緩和時間は $\tau_{PtBS}$ より短い。従って、PI-20鎖の緩和の時間スケールにおいては、PtBS-70鎖の濃度揺らぎは事実上凍結されており、 $R_{g,PtBS}$ 程度の空間スケールにわたる静的な $C_{PtBS}$ の勾配と等価となる。この $C_{PtBS}$ の勾配はPI-20鎖のセグメント摩擦に大きな分布をもたらすが、PI-20鎖の拡がり $R_{g,PI}(=4.7\text{nm})$ が $R_{g,PtBS}$ より小さいために、この摩擦の空間分布はPI-20鎖内に留まらず、隣接したPI-20鎖にも及ぶ。すなわち、PtBS-70鎖が濃縮されて、摩擦が大きくなっている領域に存在するPI-20鎖は、その終端緩和に対応する距離( $R_{g,PI}$ )程度を移動しても、この領域に留まるので、他のPI-20鎖に比べて緩和が遅くなる。この摩擦状態が異なるPI-20鎖間の緩和時間の差は、系の温度がPI-20鎖のガラス転移温度 $T_{g,PI}$ に近づくほど大きくなるので、PI-20鎖の誘電緩和は温度-時間換算則を満たさず、低温ほど広い緩和モード分布を示したものと考えられた。

また、測定温度上昇に伴う緩和モード分布変化の要因としては、PI-20鎖とPtBS-70鎖の混合状態の変化も考えることができる。前述のように、PI/PtBSブレンド系はLCST型の相分離挙動を示すため、測定温度の上昇に伴い、濃度揺らぎが増幅されている可能性がある。この濃度揺らぎが増幅され、相分離まで達した極端な例として、Fig. 7にPI-20/PS-40=8/2(wt/wt)ブレンド系の30℃における $\epsilon''$ データ(○)を示した。このブレンド系は非相溶性の組み合わせであり、異種高分子鎖間での相互作用がない系のモデルである。実線はPI-20バルク系の30℃での $\epsilon''$ データにブレンド系中の体積分率 $\phi_{PI}(=0.81)$ を乗じた換算データ $\phi_{PI}\epsilon''_{PI-bulk}(\omega)$ を、全くシフトさせずに示したものである。実測データ(○)と実線データはよく重なっており、完全に相分離している系での

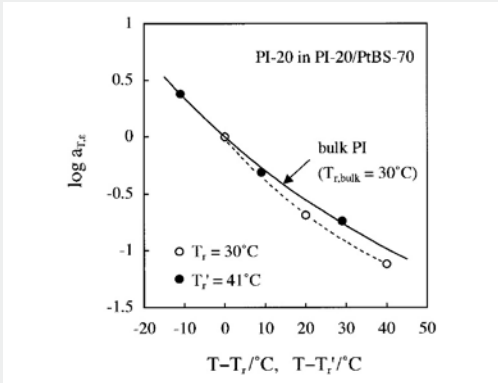


**Fig. 7 Dielectric loss data (circles) obtained for the PI-20/PS-40 blend with the PI/PS composition of 8/2 (w/w) at 30℃. The solid curve indicates the normalized dielectric data of bulk PI at 30℃,  $\phi_{PI}\epsilon''_{PI-bulk}(\omega)$ , being plotted against  $\omega$ .**

高分子鎖の摩擦状態はバルク系と等しくなることが確認された。PI/PtBSブレンド系の $T_{LCST}$ は約 $200^{\circ}\text{C}$ と見積もられており、今回の測定温度範囲( $<70^{\circ}\text{C}$ )では、相分離状態にはならない。そのため、Fig. 7に示したような極端な混合状態の変化を示すことはないが、昇温によって濃度揺らぎが増幅され、それがPI-20鎖の緩和モード分布を狭くする要因となっている可能性もある。

以上のように、緩和モード分布変化の要因として2つの可能性を挙げたが、これらの詳細に関してはさらなる検討が必要である。

次に、PI-20/PtBS-70ブレンド系中でPI-20鎖が受ける摩擦がバルク系中での摩擦に比べてどの程度大きいかを検討した。この目的のために、Fig. 8では、このブレンド系の $\epsilon''$ に対する移動因子 $a_{T,\epsilon}$  (○)をバルク系の $a_{T,\epsilon}$  (実線; (1)式)と比較した。いずれの系についても基準温度は $30^{\circ}\text{C}$ とし、 $a_{T,\epsilon}$ を $T-T_r$ に対してプロットしてある。ブレンド系の $a_{T,\epsilon}$ はバルク系 $a_{T,\epsilon}$ より強い $T-T_r$ 依存性を示し、ブレンド系中の方が $T_{g,PI}$ が高く、摩擦が大きいことが確認された。さらに、ブレンド系の $a_{T,\epsilon}$ データのWLF解析を行って、基準温度を $41^{\circ}\text{C}$ に選びなおした場合の $a_{T,\epsilon}$  (●)が実線とよく一致することから、ブレンド系中のPI-20の $T_{g,PI}$ はバルク系の $T_{g,PI}$ より $\Delta T_{g,PI}=11^{\circ}\text{C}$ だけ高いと考えられた(PtBS-70鎖による逆可塑化)。ブレンド系とバルク系の摩擦の差は、この $\Delta T_{g,PI}$ に対応する。この検討結果は、Fig. 6の重ね合わせが成立している領域に適用できるものである。よって、低周波数側の遅い緩和に寄与しているPI-20鎖の $T_{g,PI}$ は、より高くなると考えられた。



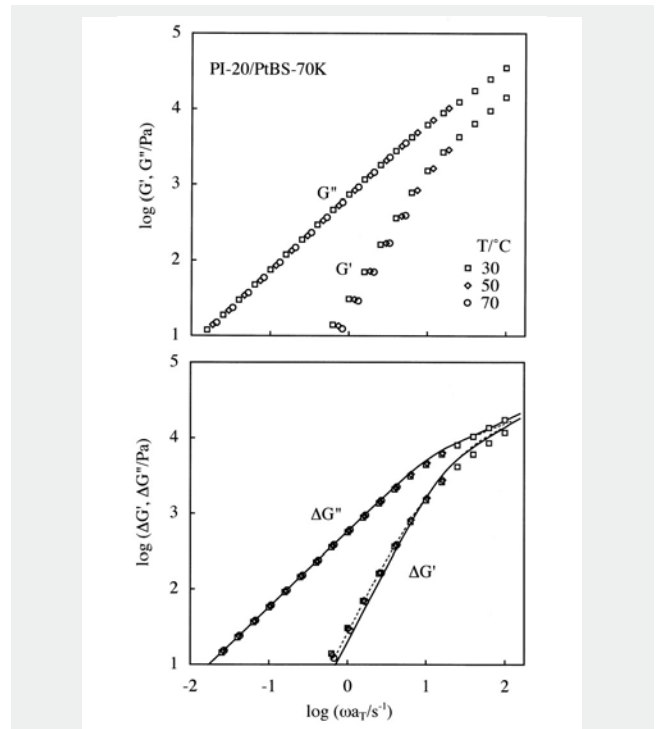
**Fig. 8** Plots of the shift factor  $a_{T,\epsilon}$  obtained in Fig. 6 against a distance from the reference temperature  $T_r$ ,  $T-T_r$  with  $T_r=30^{\circ}\text{C}$ . The solid curve indicates  $a_T$  of bulk PI plotted against  $T-T_{r,bulk}$  with  $T_{r,bulk} = 30^{\circ}\text{C}$  (cf. eq(1)). The filled circles denote a shift factor  $a_{T,\epsilon}'$  for PI in blend with respect to the iso-frictional reference temperature,  $T_r=41^{\circ}\text{C}$ . This  $a_{T,\epsilon}'$  is plotted against  $T-T_r$ .

### 3.3.2 PtBS-70鎖

PtBS-70鎖に対する濃度揺らぎの影響を検討するには、Fig. 5より、PtBS-70鎖の終端粘弾性緩和を抽出する必要がある。このために、Fig. 5中のブレンド試料の $G',G''$ からPI-20鎖の複素弾性率(点線)の寄与を差し引いて、PtBS-70鎖の $G',G''$ データ( $\Delta G', \Delta G''$ )に対して温度-時間換算則が成立するかを検討した

(Fig. 9)。この検討の結果、 $\Delta G', \Delta G''$  共によく重なっており、かつ、PtBS/バルク系での $G',G''$  (点線)との重なりも良好であることから、温度-時間換算則が成立していることが確認された。また、Rouse modelによる計算結果(実線)ともよく一致しており、PtBS-70鎖にはからみ合いがほとんどないことも確認された。

以上の結果より、ブレンド系中においてもPtBS-70鎖の緩和モード分布はバルク系と等しく、ブレンド系の濃度揺らぎは、PtBS-70鎖のグローバルダイナミクスに影響を与えていないこと



**Fig. 9** Test of time-temperature superposability for the  $G_{blend}^*$  data of the PI-20/PtBS-70 blend (top panel) and the  $\Delta G^*$  data of the PtBS-70 chains in the blend (bottom panel). In the bottom panel, thin dotted curves indicate the normalized viscoelastic data of bulk PtBS-70. The solid curve represents the modulus expected for the PtBS chains relaxing through the Rouse mechanism.

が確認された。これは、PtBS-70鎖の終端緩和の時間スケールにおいては、より早く運動しているPI-20鎖が高分子鎖の摩擦の空間的不均一性を解消しているためと考えられた。この場合、全てのPtBS-70鎖について、終端緩和領域での摩擦状態は等しくなり、温度-時間換算則が成立することが理解される。

次に、PI-20/PtBS-70ブレンド系中でPtBS-70鎖が受ける摩擦がバルク系中での摩擦に比べてどのように変化しているかを検討する。3.3.1と同じ手法を用いて、ブレンド系中とバルク系で等摩擦状態となる基準温度の差を求めた。Fig. 10では、Fig. 9で求めたブレンド系でのPtBS-70鎖の移動因子 $a_T$ (○)をバルク系の $a_T$ (実線; (2)式)と比較した。ブレンド系については基準温度を $30^{\circ}\text{C}$ とし、バルク系では $180^{\circ}\text{C}$ として、 $a_T$ を $T-T_r$ に対してプロットしている。PI-20とは異なり、PtBSではバルク系の方がブレンド系の $a_T$ より強い $T-T_r$ 依存性を示し、バルク系中

## 5 謝辞

本研究は、京都大学大学院工学研究科分子工学専攻分子レオロジー分野への国内留学中に行ったものである。研究推進にあたりご指導いただいた渡辺宏教授、井上正志助教授(現大阪大学教授)、松宮由実博士に深い感謝の意を表す。

また、留学に際して種々のご協力を頂いた関係者各位にも感謝の意を表す。

## 6 参考文献

1. Utracki LA. *Polymer Alloys and Blends*, Carl Hanser: Munich, 1989.
2. Chang GC, Kornfield JA, Smith SD, *Macromolecules*, **27**, 964 (1994).
3. Alegria A, Colmenero J, Ngai KL, Roland CM, *Macromolecules*, **27**, 4486 (1994).
4. Kumar SK, Colby RH, Anastasiadis SH, Fytas G, *J Chem Phys*, **105**, 3777 (1996).
5. Lodge TP, McLeish TCB, *Macromolecules*, **33**, 5278 (2000).
6. Hirose Y, Urakawa O, Adachi K, *Macromolecules*, **36**, 3699 (2003).
7. Hirose Y, Urakawa O, Adachi K, *J Polym Sci B Polym Phys*, **42**, 4084 (2004).
8. Urakawa O, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **32**, 265 (2004).
9. Wetton RE, MacKnight WJ, Fried JR, Karasz FE, *Macromolecules*, **11**, 158 (1978).
10. Liang K, Banhegyi G, Karasz FR, MacKnight WJ, *J Polym Sci B Polym Phys*, **29**, 649 (1991).
11. Miura N, MacKnight WJ, Matsuoka S, Karasz FE, *Polymer*, **42**, 6129 (2001).
12. Haley JC, Lodge TP, He Y, Ediger MD, von Meerwell ED, Mijovic J, *Macromolecules*, **36**, 5142 (2003).
13. Haley JC, Lodge TP, *J Rheol*, **48**, 463 (2004).
14. Pathak JA, Kumar SK, Colby RH, *Macromolecules*, **37**, 6994 (2004).
15. Yurekli K, Krishnamooti R, *J Polym Sci B Polym Phys*, **42**, 3204 (2004).
16. Watanabe H, Matsumiya Y, Takada J, Sasaki H, Matsushima Y, Kuriyama A, Inoue T, Ahn KH, Yu W, Krishnamooti R, *Macromolecules*, **40**, 5389 (2007).
17. Ferry JD, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed, Wiley: New York, 1980.
18. Graessley WW, *Adv Polym Sci*, **16**, 1 (1974).
19. Watanabe H, Ishida S, Matsumiya Y, Inoue T, *Macromolecules*, **37**, 1937 (2004).

の方が $T_{g,PtBS}$ が高く、摩擦が大きいことが確認された。これは、ブレンド系中のPtBS-70鎖がPI-20によって、強く可塑化されていることを示している。さらに、ブレンド系の $a_T$ データのWLF解析を行って、基準温度を $-20^{\circ}\text{C}$ に選ばおした場合の $a_T$  (●)が実線とよく一致することから、ブレンド系中のPtBS-70の $T_{g,PtBS}$ はバルク系の $T_{g,PtBS}$ より $\Delta T_{g,PtBS}=200^{\circ}\text{C}$ だけ低いと考えられた。

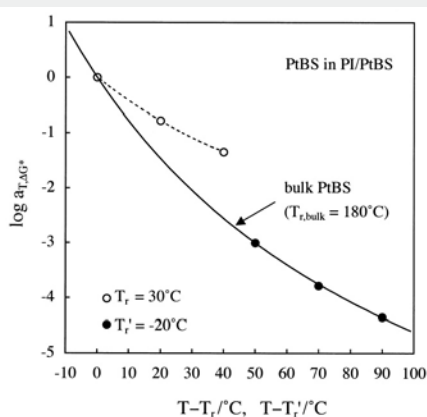


Fig. 10 Shift factor  $a_{T,AG^*}$  (unfilled circles) for the PtBS-70 chains obtained in Fig. 9. This factor is plotted against a distance from the reference temperature,  $T-T_r$  with  $T_r=30^{\circ}\text{C}$ . The solid curve indicates  $a_T$  of bulk PtBS plotted against  $T-T_{r,bulk}$  with  $T_{r,bulk}=180^{\circ}\text{C}$  (cf. eq(2)). The filled circles denote a shift factor  $a_T'$  for PtBS in blend with respect to the iso-frictional reference temperature,  $T_r'=-20^{\circ}\text{C}$ . This  $a_T'$  is plotted against  $T-T_r'$ .

## 4 結言

本研究では、PI-20/PtBS-70 8/2(wt/wt)ブレンド系に対して、誘電緩和測定と粘弾性測定を行い、各成分高分子鎖のグローバルダイナミクスに及ぼす濃度揺らぎの効果を検討した。ブレンド中のPI-20鎖のグローバルダイナミクスは温度-時間換算則を満たさず、低温ほど低周波数領域の緩和モード分布が広がっていた。PtBS-70鎖の運動とPI-20鎖の運動を比較すると、PtBS-70鎖の方が遅いため、大規模な濃度揺らぎは、PI-20鎖の運動の時間スケールでは、濃度の静的な不均一と等価となる。このために、PI-20鎖の摩擦に分布が生じ、前述した低温での緩和モード分布の広がりを示したものと考えられた。

一方、 $\Delta G'$ 、 $\Delta G''$ に反映されたPtBS-70鎖のグローバルダイナミクスは、測定温度域で温度-時間換算則を満たしていた。これは、PtBS-70鎖より速く運動しているPI-20鎖が、PtBS-70鎖の運動の時間スケールでの濃度の不均一性を消し去って、全てのPtBS-70鎖が同じ摩擦状態にあるためと考えられた。このように、ブレンド系中の運動が速い成分鎖と遅い成分鎖に対して、濃度揺らぎが与える効果は異なっていることが見出された。

\* 本論文は参考文献16に挙げた論文の内容を要約したものである。