

# 相溶性ポリマーブレンド中の成分鎖の終端緩和ダイナミクス

(京大化研) 渡辺 宏

## 【はじめに】

均一混合状態にある相溶性高分子ブレンド中の成分高分子鎖の局所（セグメント）ダイナミクスについては多くの研究が行われ、一般に、成分鎖のセグメント運動は異なる時定数を有すること、このために、ガラス転移域のブレンドの緩和挙動には温度-時間換算則が成立しないことなどが明らかにされている<sup>1)</sup>。また、セグメント運動が異なる時定数を持つことは、セグメントの自己濃縮効果や動的な不均一性と関連づけて理解されている<sup>1)</sup>。

一方、均一混合状態の成分高分子鎖の大規模ダイナミクスについては、ブレンド系全体の終端緩和に温度-時間換算則が成立しないことは知られているものの、各成分鎖のダイナミクスに関する詳細（換算則の成立の有無など）は不明のまま残されて来た。本研究では、LCST型の相溶性を示すことが知られているシス-ポリイソプレン (PI) とポリ(*p-tert*-ブチルスチレン) (PtBS) のブレンドをモデル系として選び、誘電データ、粘弾性データに基づいて、PI と PtBS の終端緩和ダイナミクスを検討する。

## 【結果と考察】

分子量  $M=2.0$  万の PI と  $M=7.0$  万の PtBS の 8/2 (wt/wt) ブレンド系の貯蔵および損失剛性率  $G'$ ,  $G''$ , 動的誘電損失  $\epsilon''$  のデータを Fig.1 に示す<sup>2)</sup>。測定周波数域内で、系の終端緩和が観察されている。この系の LCST 型臨界温度は  $200^\circ\text{C}$  以上であり、測定温度域 ( $T \leq 70^\circ\text{C}$ ) では、系は相溶状態にある。

測定周波数域において、系の  $\epsilon''$  には A 型双極子を有する PI のみが寄与する。また、 $G'$ ,  $G''$  には、PI, PtBS の双方が寄与する。系全体の終端誘電緩和は、終端粘弾性緩和より速い (Fig.1)。従って、系内では PI が速い成分、PtBS が遅い成分となっている。

PI 成分の大規模運動を反映する  $\epsilon''$  データに対して、温度-時間換算則の成立性を検証した結果を Fig.2 に示す。 $30^\circ\text{C}$  を基準温度として、 $\epsilon''$  極大が重なるように  $50^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  でのデータを周波数 ( $\omega$ ) 軸方向にシフトしてある<sup>2)</sup>。図中、実線は、バルク PI 系の  $30^\circ\text{C}$  におけるデータにブレンド中の PI 体積分率 (= 0.81) を乗じ、低周波数方向にシフトした結果を示す。 $\epsilon''$  極大より高周波数域では全てのデータが重なり、温度-時間換算則が成立している。このことから、ブレンド中の大半の PI 鎖は PtBS によって逆可塑化されてバルク系より遅い緩

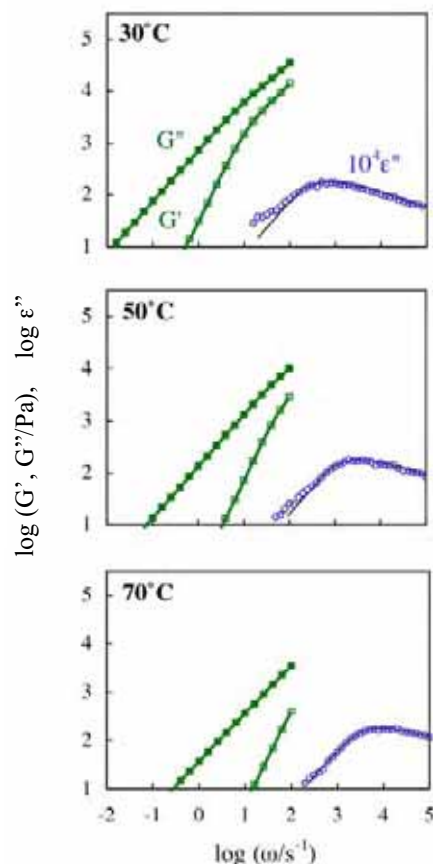


Fig.1 Viscoelastic and dielectric behavior of PI/PtBS 8/2 blend ( $M_{PI} = 20\text{K}$ ,  $M_{PtBS} = 70\text{K}$ ) at temperatures as indicated.

和を示していること、また、これらの PI 鎖は同一の摩擦環境にあり、そのため、同一の緩和モード分布を示すこと（すなわち換算則を満たすこと）が結論される。

Fig.2 から、ブレンド系の  $\epsilon''$  データは低周波数域で換算則を満たさず、低温ほどブロードな緩和モード分布を示すこともわかる。この結果は、系中の PI 鎖の一部の緩和が大半の PI 鎖の緩和より遅いことを示す。系中の PtBS の緩和は PI の緩和より遅いので、PtBS の動的な濃度揺らぎは PI 緩和の時間スケールにおいてほぼ凍結されていると考えられる<sup>2)</sup>。従って、PtBS 濃度が高い領域に存在する少量の PI 鎖は、大半の PI 鎖より強く逆可塑化されて緩和が遅延したものと考えられる。

この考えの検証のため、より低分子量 ( $M = 1.6$  万) の PtBS を用いた PI/PtBS 8/2 (wt/wt) ブレンド系に対して、 $\epsilon''$  データが換算則を満たすかどうかを調べた。このブレンド中では、PI は遅い緩和成分となっている<sup>3)</sup>。Fig.3 に示すように、この系中の PI は温度-時間換算則を満たす。この結果は、PtBS の濃度揺らぎが平滑化される時間スケールでは、PI が換算則を満たすことを示唆する。従って、Fig.2 で観察された換算則の破れを PI 緩和の時間スケールにおいて凍結された PtBS 濃度揺らぎに帰因することは合理的であろう。

Fig.1 のブレンド系内の PI の終端緩和時間は  $\epsilon''$  データから恣意性なく評価できる。この緩和時間とバルク PI 系の粘弾性データから、ブレンド系中の PI の  $G^*$  を算出し、これを系全体の  $G^*$  データから引き算することで、系中の PtBS ( $M_{PtBS} = 70K$ ) の貯蔵および損失剛性率  $\Delta G'$ ,  $\Delta G''$  を得た<sup>2)</sup>。Fig.4 に示すように、 $\Delta G'$ ,  $\Delta G''$  は温度-時間換算則を満たす。これは、PtBS の緩和の時間スケールでは PI 緩和が完了しているため、全ての PtBS 鎖が同一の摩擦環境にあることを示唆する<sup>2)</sup>。

#### 【参考文献】

- (1) O. Urakawa, *J. Soc. Rheol. Japan*, 32, 265 (2004).
- (2) H. Watanabe, Y. Matsumiya, J. Takada, H. Sasaki, Y. Matsushima, A. Kuriyama, T. Inoue, K. H. Ahn, W. Yu, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 40(15), 5389-5399 (2007).
- (3) J. Takada, H. Sasaki, Y. Matsushima, A. Kuriyama, Y. Matsumiya, H. Watanabe, K. H. Ahn, and W. Yu, *J. Soc. Rheol. Japan*, in press.

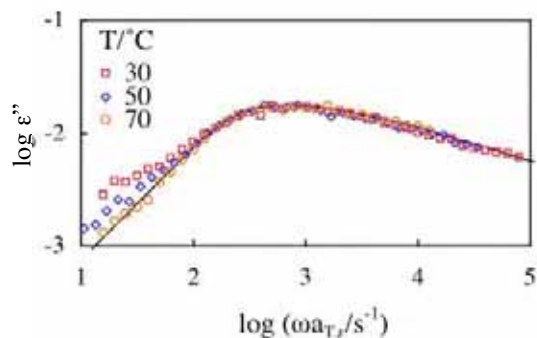


Fig.2 Time-temperature superposability of PI in blend with high- $M$  PtBS ( $M_{PtBS} = 70K$ ).

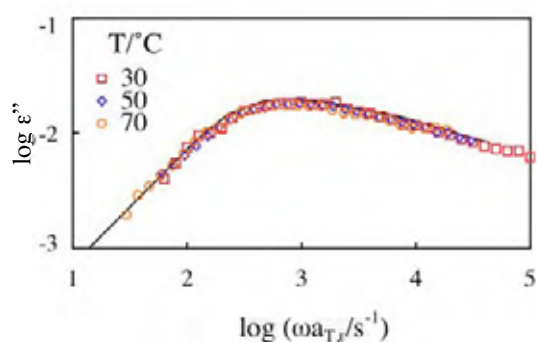


Fig.3 Time-temperature superposability of PI in blend with low- $M$  PtBS ( $M_{PtBS} = 16K$ ).

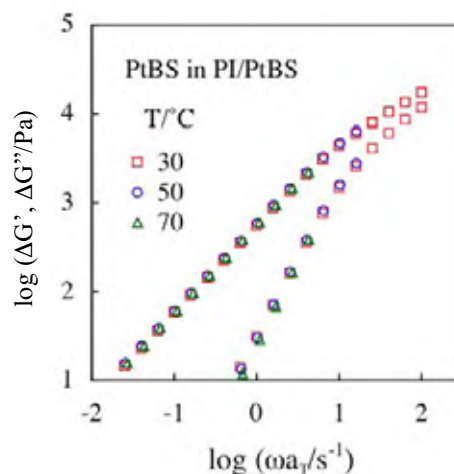


Fig.4 Time-temperature superposability of PtBS ( $M_{PtBS} = 70K$ ) in blend with PI.