



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Dielectric Relaxation and Phase Behavior of Poly (n-butyl acrylate) /Poly (propylene glycol) Blends and Networks                                |
| Author(s)    | 早川, 正   |
| Citation     | 大阪大学, 2000, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/42483">https://hdl.handle.net/11094/42483</a>   |
| rights       |   |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|               |   |
|---------------|---|
| 氏 名           | はや かわ ただし<br>早 川 正  |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (理 学)   |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 5 7 2 5 号   |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 12 年 9 月 29 日  |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>理学研究科高分子科学専攻  |
| 学 位 論 文 名     | Dielectric Relaxation and Phase Behavior of Poly(n-butyl acrylate)<br>/Poly(propylene glycol) Blends and Networks<br>(ポリブチルアクリレート/ポリプロピレングリコール系ブレンド及<br>び架橋網目の誘電緩和と相挙動) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 足立桂一郎<br><br>(副査)<br>教 授 則末 尚志    教 授 田代 孝二    助教授 佐藤 尚弘  |

### 論 文 内 容 の 要 旨

高分子ブレンドの相溶性は、ガラス転移温度 $T_g$ の広がりから判定されてきた。非相溶ブレンドでは、それぞれの成分高分子の $T_g$ が独立に観測され、完全に相溶性ブレンドでは、単一の $T_g$ が観測される。この両極端の間にさまざまな度合の相溶性があると予想される。高分子ブレンドには、局所的に不均一な部分があり、 $T_g$ は、ブロードになる。また、得られた高分子は、各成分高分子にない優れた物理特性が見られる場合がある。相溶性も成分の重合度と相互作用パラメーターで決まるので、温度によって相溶性は変化すると考えられる。特に局所的な不均一性と相図との関係や誘電緩和と相図との関係の研究は、今までなされていなかった。特に、相分離温度近傍でブレンドの不均一性がどのように変化するかは興味深い。成分高分子として、主鎖に対して平行な双極子をもつポリマー (type-A ポリマー) と垂直な双極子をもつポリマー (type-B ポリマー) を併せ持つポリプロピレングリコール (PPG) と type-B ポリマーのポリブチルアクリレート (PBA) を用いた。type-A ポリマーは、末端間ベクトルの変動に由来する誘電緩和、ノーマルモード緩和を示し、type-B ポリマーは、モノマー単位のサイズ程度の局所的な不均一性を反映したセグメントモード緩和を示す。これらの成分高分子の誘電測定を行うと、誘電緩和スペクトルの広がりから末端間距離程度の不均一およびセグメントのサイズ程度の不均一性の両方を捕らえることができる。また、PPG には、2 官能 PPG (PPGD) と 3 官能 PPG (PPGT) があり、それぞれ誘電的には双極子反転型 (主鎖の中心点で双極子が反転するタイプ) と星型 (分岐点で 3 方向に双極子が伸びるタイプ) に分類される。本研究では、PBA と PPG からなるブレンドについて相図、ガラス転移及び誘電測定を行いこのブレンドの内部不均一性を研究した。また、PBA と PPG をイソシアネートで架橋した架橋高分子の誘電緩和についても検討した。

相図の臨界組成及び臨界温度から Flory-Huggins 理論にもとづき相互作用パラメーター $\chi$ を決定した。また、 $\chi$ の定数 $\alpha_\chi$ と $\beta_\chi$ を PBA/PPGD 系及び PBA/PPGT 系でそれぞれ求めた。その結果、 $\beta_\chi$ は星型 PPG の方が双極子型 PPG より小さいことがわかった。このことより、星型 PPGT の方が双極子反転型 PPGD より PBA と混ざり易いことがわかった。また、PPGT の中心付近の立体障害による遮蔽率を 54% と推測した。

高分子量の PBA-380 と PPGT-6 の重量比 50/50 のブレンドは DSC 及び誘電測定を行ったすべての温度で非相溶であった。相分離状態の理論式から求めた誘電損失曲線と相溶状態の理論式から求めた誘電損失曲線を観測カーブと比較したところ、純粋な PPG 層と PPGT-6 を約 10% 含む PBA 層があり、その PBA 層が局所的に不均一を示していることがわかった。低分子量の PBA-3 と PPG からなるブレンドの臨界温度は $T_g$ 以下にあると予想され、誘電測定

を行ったすべての温度で相溶であった。しかしこの系では、ブロードな誘電緩和曲線が得られた。セグメントモードの半値巾は、相溶状態の理論式から求めたカーブのそれより広がっているのに対し、ノーマルモードの半値巾は、成分のPPGのそれとほとんど同じであることがわかった。このことより、相分離温度以上の温度でも、局所的に分離していることがわかった。さらに、高分子ブレンド中でセグメントのサイズ程度の濃度の不均一はあるが、揺らぎの相関距離は、末端間距離（3 nm）より小さいことがわかった。

PBA-21とPPGのブレンドは誘電緩和が相分離温度近傍で観測された。PBA-21/PPGD-3ブレンドの237K付近の誘電損失曲線を得た。この組成の相分離温度は、240Kであり誘電緩和を観測した温度に近かった。実測結果は、相分離状態の理論式から求めた誘電損失曲線と相溶状態の理論式から求めた誘電損失の中間の挙動を示した。相分離点よりやや低温にあるブレンドでは、相溶状態の理論式に近い挙動が見られた。この理由として、相分離界面の寄与が考えられる。すなわち、相分離温度近傍では、界面域が広く相分離構造が小さいために界面相の体積分率が相対的に大きく相溶性の挙動を示したと考えられる。

PPGD-3とイソシアネートとの反応物の誘電測定を行った。この反応物は、ポリマー鎖の中で多数双極子が反転したポリマーになる。その結果、観測された誘電損失曲線は成分であるPPGD-3のカーブに比べ非常にブロードになった。この理由としては、高い双極子モーメントをもつウレタン結合の影響やPPGとイソシアネートユニットの局所的な相分離による不均一性の存在の影響が考えられる。また、あらかじめPPGD-3とPPGT-6とイソシアネートで縮合させて、その後、両末端に水酸基を持つPBA（PBAOH）と反応させ、架橋ポリマーを合成した。PBAOHを架橋させる前と後で、誘電測定を行った。その結果、架橋後のカーブが架橋前に比べブロードであった。このことは、架橋反応が起きた時、PBAOHの分子量が増し、相分離温度の増加を引き起こしたため、PBA/PPG系ブレンドと同様局所不均一性を示したためと考えられる。

#### 論文審査の結果の要旨

高分子混合系の相溶性は濃度ゆらぎの相関関数で記述される。相関距離は相分離温度近傍で大きく変化すると予想されているが、この問題に関する定量的な研究は少ない。早川君は成分高分子として誘電的ノーマルモード緩和を示すポリプロピレングリコール（PPG）とポリ $n$ -ブチルアクリレート（PBA）を選び、誘電緩和スペクトルの広がりからこの問題を研究した。誘電緩和スペクトルの広がりから末端間距離程度の不均一およびセグメントのサイズ程度の不均一性の両方を捕えることができる。PBAとPPGからなるブレンドについて相図、ガラス転移および誘電測定を行いこのブレンドの内部不均一性を系統的に研究した。

この結果は、高分子混合系の研究に大きく寄与するものであり、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。