



Title	Dielectric Study of Dynamical Heterogeneity in Polymer Blends
Author(s)	廣瀬, 裕二
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45658">https://hdl.handle.net/11094/45658</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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</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	ひろせ ゆうじ 廣瀬裕二
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 19237 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Dielectric Study of Dynamical Heterogeneity in Polymer Blends (高分子ブレンドの動的不均一性に関する誘電的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 足立桂一郎  (副査) 教授 佐藤 尚弘 助教授 四方 俊幸

#### 論文内容の要旨

相溶性高分子ブレンドが単一のガラス転移及び単一の誘電および力学的分散を示すことは古くから知られていたが、1994 年、Colmenero らはポリイソプレン(PI)/ポリビニルエチレン(PVE)系で誘電的主分散が各成分による損失ピークに分裂することを見出だした。またブレンドの主分散は異常にブロードになる。このような「動的不均一性」の分子機構の解明を目的として、主に誘電緩和法により研究した。

まず Colmenero らの実験の信頼性を注意深く再検討した。PI/PVE ブレンド系の誘電損失  $\epsilon''$  を種々の組成に渡って測定したところ、ノーマルモードの緩和スペクトルは組成によって全く変化しないが、セグメントモードのスペクトルは純粋な成分よりブロードになり PI 含率が 60%以上で二つに分裂した。次に PI/PVE ブレンドと PI-PVE ジブロック共重合体 (PI-block-PVE) の濃度ゆらぎの差を誘電緩和測定で調べた。測定の結果、ブレンドとの大きな差は見られず、濃度ゆらぎの相関長が PI の末端間距離に比べて短いことが分かった。さらに Zetsche-Fischer 理論より濃度ゆらぎの二乗平均を計算し、同時に Random Phase 近似による濃度ゆらぎの振幅と距離スケールの関係を計算することにより、ゆらぎの距離スケールを  $1.7 \pm 0.1$  nm と決定した。

次にセグメントモードが bimodal になる現象を説明する Lodge-McLeish の自己濃度理論の検証を行った。PI/PVE 系について誘電損失の移動因子より実効ガラス転移温度を決定し理論と比較したところ PVE の緩和時間はこの理論と一致するが、PI は理論と合わないことを見出だした。また Lodge-McLeish 理論では高分子ブレンドに溶媒を添加すると自己濃度効果が強くなると予想する。そこで PI/PVE/トルエン系について誘電測定を行ったところ、セグメントモードの分裂が増加することを見出だした。

主鎖に酸素原子を含むポリエーテルは PI/PVE 系と比べて成分間の双極子相互作用が強いと予想されるが、この系の誘電的研究は殆ど行われていない。主鎖骨格構造が  $-(\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O})_n-$  で表される様々なポリエーテルを合成し、それらのブレンドについて誘電測定を行ったところ、側鎖 R がエチル基であるポリブチレンオキシド (PBO) と PVE のブレンドではセグメントモードが二つに分裂した。一方、ポリ $\epsilon$ -ブチルグリシジルエーテル (PtBGE) と PBO のブレンドではブロードな単一のセグメントモードによる損失ピークが見られた。ノーマルモードとセグメントモードの緩和時間の比が組成によって変わらないことを利用してブレンド中での各成分のセグメント運動の緩和時間を決定した。さらにその他のポリエーテルのブレンドについても誘電測定を行い、動的不均一性が成分の  $T_g$  差にほぼ比

例することを発見した。またセグメントの協同運動に関する歯車モデルを二成分ブレンドに適用し、この現象を説明することができた。

### 論文審査の結果の要旨

高分子混合系における、セグメントモードの緩和スペクトルは成分高分子よりブロードになり二重ピークとなる場合もある。このような動的不均一性の原因については、濃度ゆらぎ及び成分間の協同運動性の不整合が考えられるが、その微視的な原因はよくわかっていなかった。廣瀬裕二君はこの問題を実験的に研究するため、ポリイソプレン、ポリビニルエチレン(PVE)および種々のポリエーテルを成分とする相溶性ブレンドについて誘電緩和挙動を詳しく調べた。その結果、見かけ上、単一の誘電損失曲線が観測される場合でも、緩和スペクトルが二重になっていることを発見し、スペクトルの分裂の大きさが成分のガラス転移温度の差に比例することを見出した。また隣接したセグメントの協同運動性を歯車モデルで説明できることを示した。これらの成果は動的不均一性の微視的機構の解明に大きく貢献するものであり、博士(理学)の学位論文として充分価値あるものと認める。