

## ガラス転移温度の大きく異なる高分子ブレンドの中性子小角散乱

日本原子力研究所 小泉 智

## 1、緒言：

動的非対称性をもつ 2 成分系における粘弾性効果は、これまでに散乱法や顕微鏡を用いて広いメソスケールわたって詳細に研究されてきた。多くの場合は動的非対称性の起源が、分子サイズの大きな違いに由来するものであった。本研究では、ガラス転移温度の大きくなることとなる高分子ブレンド（ポリスチレン（PS）／ポリビニルメチルエーテル（PVME））ブレンドに注目した。この系はたとえ分子サイズが同一であってもガラス転移温度からのクエンチの深さで分子の運動性に差が生じる点に特徴がある。それぞれ高分子のガラス転移温度は、 $T_{g,PS}=100^{\circ}C$ 、 $T_{g,PVME}=-22^{\circ}C$ である。このような系の中性子小角散乱測定を行ったので報告する。

## 2、実験結果及び考察：

中性子小角散乱の測定は原研の小角散乱装置（SANS-J）を用いて行った。中性子に対して十分なコントラストを得るためにポリスチレンを重水素化した（DPS）。分子量は PS, PVME 共に 6 万である。このブレンドは臨界点が  $140^{\circ}C$  付近の LCST 型の相図をもつ。

はじめに静止場における小角散乱の温度変化に注目し、相溶性に関する相図の作製を行った。図 1 には (50/50) のブレンドの前方散乱強度  $S(q=0)$  の温度変化を示した。相図には、スピノーダル温度( $T_S$ )、濁り点( $T_C$ )、ガラス転移温度( $T_{g,mix}$ )をプロットした（図 2）。 $T_{g,mix}$  は小角散乱の温度変化が無くなる点より求めた。

これらの特徴的な温度とは別に、静止場における小角散乱の温度変化が、2つのガラス転移温度の中間領域 ( $T_{g,PS} > T > T_{g,PVME}$ ) で特徴的な振る舞いを示した。ガラス化の影響の少ない高温側では、散乱強度の温度変化は 2 つの高分子間の相互作用パラメータ ( $\chi_{PS/PVME} \sim A+B/T$ ,  $T$  は絶対温度) に従って変化した。しかし中間領域ではこの温度変化より過剰に散乱強度が減少する異常な挙動が観察された（図 1 の斜線部）。この過剰な散乱強度の減少が出現する温度 ( $T_A$ ) を相図にプロットした。この温度の存在はすでに論文で報告されている（文献 1）。

この過剰な散乱強度の減少は、ポリスチレンがリッチな網目状ドメインの弾性率の出現が原因と考える。温度がすでに  $T_{g,PS}$  以下であるため、濃度搖らぎできるポリスチレンがリッチな領域ではポリスチレンはよりガラス化しやすいと考えられる。（50/50）ブレンドの場合、ポリスチレンがリッチな領域は、ポリビニルメチルエーテルがリッチな領域と

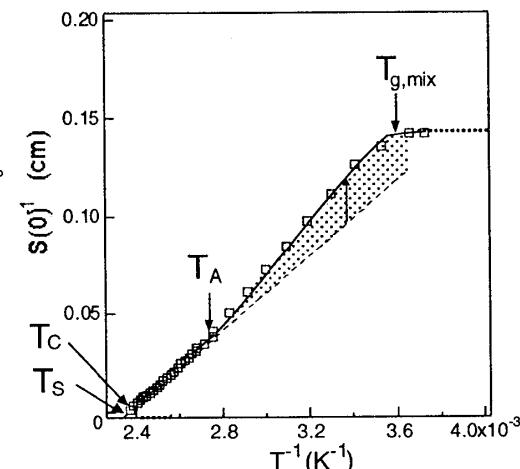


Figure 1 Forward Scattering Intensity for DPS/PVME (50/50) Blend

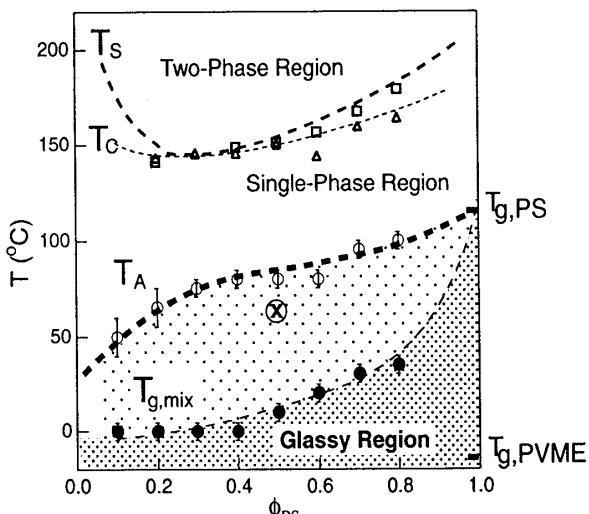


Figure 2 Phase Diagram for DPS/PVME Blend

## 研究会報告

ともに共連続な網目状ドメインを形成しうる。よりガラス化しやすいポリスチレン相は、温度の低下に伴い、このブレンドに濃度揺らぎの緩和時間より長い緩和時間もつ弾性率をもたらし得ると考える。

この中間領域でずり変形を印加するとバタフライパターン（流動誘起相分離）が観察された。

図3(a)には70℃においてずり変形を加えた時に得られたバタフライパターンを示した。(PS/PVME)ブレンドのバタフライパターンの観察は、小角散乱の波数( $10^{-3} < q < 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ )では初めてである。中性子散乱の測定は、ずり変形を加えた直後に試料を冷却し室温以下で観察した。散乱パターンはすり変形の方向に散乱極大を示しながらバタフライ状の異方性を示した。静止場において濃度揺らぎによって生じたポリスチレン、ポリビニルメチルエーテルのそれそれがリッチな領域間の動的非対称によって流動下では応力のアンバランスを生じこのような相分離構造に至ったと考えられる。

図3(b)にはバタフライパターンを、変形方向( $q_x$ )と垂直方向( $q_z$ )の2方向についての散乱プロフィールを示している。波数 $q$ が $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 以下の小角では、 $q_x$ 方向は $q_z$ 方向と比べて散乱極大を持ちながら強度が増大している。強度は $q^{-4}$ に近い漸近的に減少し相分離による界面構造の出現が示唆される。しかし高波数領域ではこの強度関係が逆転し $q_x$ 方向が散乱強度が弱い。これは、この高波数領域( $q > 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ )では、すり変形による高分子鎖の変形による小角散乱が観察されているのに他ならない。すなわち高分子鎖は変形方向に伸長された結果、変形方向に散乱強度が小さい異方性散乱が小角散乱全体に広がっているものと思われる。相分離構造による小角散乱が $q^{-4}$ で漸近的に減少した結果、高波数領域では高分子鎖の変形に由来する小角散乱が出現した。

バタフライパターンの散乱極大について簡単に考察する。散乱極大は一般にすり変形下で成長する濃度揺らぎの最も支配的な $q$ -モード(Dominant  $q$ -Mode)に関係すると考えられる。この波数は、一般にすり変形の印加時間の間、成長を続け構造の粗大化とともに小角に移動すると考えられる。(PS/PVME)ブレンドの場合、相分離の進行に従って、ポリスチレンが多いドメインが出現するとこの領域のガラス化が相分離過程に影響を与えると考えられ状況は複雑である。

総合して、静止場における過剰な散乱強度の減少と、すり変形下における流動誘起相分離という相反する挙動が観察された。より詳細は当日報告する。

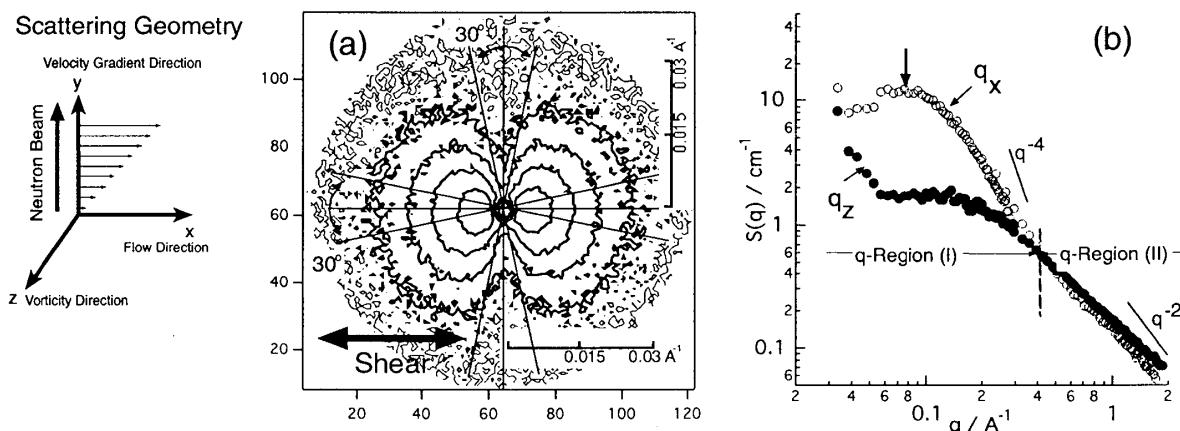


Figure 3 Butterfly Scattering Pattern for DPS/PVME (50/50) Blend

文献 1) D. Schwahn et al. *J. Chem. Phys.* **58**, 1544 (1987);  
H. Takeno and S. Koizumi et al. *Macromolecules* **29**, 2440 (1996).