Structures and Viscoelastic Properties of Polymer Solutions and
Multicomponent-Multiphase Polymer Systems

Ichiro Noda

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01, Japan*

This article summarizes our recent studies on structures and viscoelastic properties of polymer solutions and multicomponent-multiphase polymer systems, particularly polyelectrolyte solutions and polymer blends. Viscoelastic properties of polyelectrolyte solutions can be understood by classifying the solutions at least into dilute, semidilute and concentrated regions almost similarly to non-ionic polymer solutions, and they can be explained by a reptation model with electrostatic interactions in the semidilute region. Viscoelastic properties of polymer blends are different in miscible and immiscible regions, and regions close to phase separation temperature. In the miscible region polymer blends behave like polymer solutions when one of two components is not entangled. In the immiscible region first normal stress difference N_1 as well as shear stress are proportional to shear rate in accordance with the theory of textured materials presented by Doi and Ohta. In the two-phase region close to phase separation temperature, the shear rate dependence of N_1 changes with shear rate owing to shear-induced homogenization. The similar shear rate dependence of N_1 is also observed for block copolymers in the ordered region close to order-disorder transition, but it is due to the orientation of lamellar domains.

Key Words: polyelectrolyte solutions/ dilute region/ semidilute region/ concentrated region/ reptation model/ polymer blends/ textured materials/ shear-induced homogenization/ block copolymers/ orientation of lamellar domains/

高分子溶液および多成分多相系の構造と粘弾性

野田一郎

(原稿受理：1996年9月3日)

1. はじめに

高分子の研究を始めた時より、高分子物性の分子レベルでの解明に関心を持っていたので、高分子電解質と非電解質高分子の希薄溶液の熱力学的および流体力学的性質に関する研究を行った。しかし、さらに高分子物性の分子論を深めるためには、このような希薄溶液の分子レベルでの知見を濃厚溶液などの凝集系に展開する必要があると考えた。そこで分子量分布の狭い試料を用いて、希薄から濃厚領域に至る広い濃度範囲と広い分子量範囲において、良溶媒系高分子溶液の熱力学的性質および粘弾性の研究を

行ない、さらに引き続き、広い濃度範囲にわたる高分子電解質溶液の粘弾性の研究を行ってきた。その結果、各濃度領域における電解質および非電解質高分子溶液の特徴を明らかにすることができた。また、凝集系への更なる展開として、高分子多成分多相系であるポリマーブレンドおよびブロック共重合体のマイクロ相分離構造の構造と粘弾性に関する研究を行ってきた。その結果、ポリマーブレンドについては、相溶、非相溶領域および相分離点近傍に分けて議論し、各領域の高分子混合系の粘弾性の特徴を明らかにした。ブロック共重合体については、分子形状の異なる種々の二元、三元ブロック・グラフト共重合体のマイクロ相分離構造のモルフォロジーの組成依存性およびそれらのラメラ構造の恒等周期の分子量依存性の特徴を明らかにすると共に、中性子小角散乱に

より、ミクロ相分離構造を分子レベルで研究した。また、その粘弾性については、ポリマーブレンドと同様に秩序、無秩序領域および転移点近傍の領域に分けて議論し、各領域の粘弾性の特徴を研究している。ここでは紙面の都合もあるので、高分子電解質を中心とした高分子溶液の粘弾性とポリマーブレンドを中心とした高分子多成分多相系の構造と粘弾性について述べる。

2. 高分子溶液の粘弾性

- 高分子電解質溶液を中心に

始めに、比較のために良溶媒系高分子溶液の粘弾性、すなわち零ずり粘度 η^0 と定常状態コンプライアンス J_e の結果について簡単に述べる。 η^0 は、熱力学的性質である浸透圧などと同様に、高分子濃度 C とポリマーコイルの重なり度合 C/C^* を濃度パラメータとして、少なくとも希薄、準希薄、濃厚の三領域に分けて議論される。この C^* はポリマーコイルが重なり始める臨界濃度を示し、次式で与えられる^{11,2)}。

$$C^* = 3M / (4\pi \langle S^2 \rangle^{3/2} N_A) \quad (1)$$

ここで M , $\langle S^2 \rangle$ および N_A はそれぞれ分子量、平均自乗回転半径およびアボガドロ数である。粘度に関する重なり度の臨界濃度 C_v^* より低い濃度、すなわち粘度についての希薄領域 ($C < C_v^*$) では、還元零ずり粘度 $\eta_{R}^0 (= \eta_{sp}^0 / C[\eta])$, $\eta_{sp}^0 = (\eta - \eta_s) / \eta_s$, η_s は溶媒粘度および $[\eta]$ は固有粘度) は重なり度合 C/C^* あるいは $C[\eta]$ の展開型で与えられる。なお、 C^* は C_v^* に比例するが、同一分子量で比べれば C^* より 10 倍程度大きい。 C が C_v^* より大きい、ある一定濃度 C^{**} (約 0.2 kg/dm³) より小さい準希薄領域 ($C > C_v^*$, $C < C^{**}$) では、絡んでいる高分子の粘度の分子量依存性が $\eta^0 \propto M^{3.4}$ で与えられるので、 η_{R}^0 は次のスケーリング則によって表わせる²⁾⁻⁵⁾。

$$\eta_{R}^0 \propto (C/C^*)^{(4.4-3\nu)/(3\nu-1)} \propto (C[\eta])^{(4.4-3\nu)/(3\nu-1)} \quad (2)$$

ここで ν は $\langle S^2 \rangle \propto M^{2\nu}$ の指数である。したがって、 η_{R}^0 は希薄から準希薄領域にわたって C/C^* あるいは $C[\eta]$ の関数となる。さらに C が C^{**} より大きい濃厚・絡み領域 ($C > C_v^*$, $C > C^{**}$) では、局所摩擦係数の濃度依存性が大きくなり、 η_{sp}^0 は準希薄領域より強い濃度依存性を持ち、従って、 η_{R}^0 はスケーリング則から外れる。

一方、非電解質高分子溶液の定常状態コンプライアンス J_e は希薄 (非絡み) および絡みの二領域に分けて議論される。これは絡み領域の J_e を粘度の場合のように、その濃度依存性で準希薄と濃厚・絡みの二領域に分けることが難しいためである²¹⁾。 C が J_e に関する重なり度の臨界濃度 C_j^* より低い希薄領域 ($C < C_j^*$) では、高分子鎖は J_e については孤立し、従って、 J_e は次式で与えられる。

$$J_e \propto MC^{-1} \quad (3)$$

一方、絡み領域 ($C > C_j^*$) では、良溶媒中の J_e の濃度依存性は次式で与えられる⁹⁾。

$$J_e \propto C^{-2.1} \quad (4)$$

この濃度依存性はスケーリング則 ($C^{-2.2}$) と均一網目モデル (C^{-2}) の間にあり、より後者に近い。なお、同じ分子量で比較すれば、 C_j^* は C_v^* より 5 倍程度大きい⁹⁾。

重なり度合が重要な有限濃度における高分子電解質溶液の粘弾性については、これまでいくつかの研究がなされたが、あまり明確な結論が得られていなかった。この主な原因の一つは分子量が大きく、しかも分子量分布の狭い試料を用いていなかったことによる。そこで我々はアニオン重合で得た poly(2-vinylpyridine) および polystyrene をそれぞれ四級化およびスルホン化した種々の分子量の poly(N-methyl-2-vinylpyridinium chloride) (PMVPCI)⁶⁾ と poly(sodium styrenesulfonate) (NaPSS) を試料として用い、無塩系および添加塩系において広範に高分子濃度をかえて、各濃度領域における η_{sp}^0 , J_e およびゴム状平坦領域の弾性率 G_N を検討した⁷⁻¹¹⁾。

準希薄領域 ($C > C_v^*$, $C < C^{**}$ (約 0.3 kg/dm³)) における高分子電解質溶液の η_{sp}^0 の高分子濃度依存性は、図 1 に示すように次式で与えられる。

$$\eta_{sp}^0 \propto M^3 C^x \quad (5)$$

ここでその高分子濃度依存性の指数 x は添加塩濃度 ($C_s = 0, 0.01, 0.1, 0.5M$) と共に増加 ($x = 1.5, 1.8, 2.8, 4.6$) し、高添加塩濃度 (0.5M) では上述の良溶媒系高分子溶液の濃度依存性とほぼ同じになる⁷⁾。 $\eta_{sp}^0 \propto M^3$ を用いると、準希薄領域において $\eta_{R}^0 \propto (C[\eta])^{(4.4-3\nu)/(3\nu-1)}$ なるスケーリング則が得られる。高分子濃度依存性から予測されるように高添加塩濃度 (0.5M) ではスケーリング則に従うが、低添加塩濃度 (0.01M) では従わない^{7,8)}。

Fig. 1. Double logarithmic plots of η_{sp}^0/M^3 vs. C for PMVPCI in the absence and presence of added salt. Triangles, squares and circles denote the data for PMVPCI with $M_w = 694K, 1100K$ and $2740K$, respectively. Upward, rightward and downward pips indicate the data in 0.01, 0.1 and 0.5 M NaCl solutions, respectively. Symbols without pip denote the data in salt-free solutions. The solid and broken lines denote eqs 5 and 9, respectively. Both lines coincide with each other in salt-free and 0.5 M NaCl solutions.

C が C^{**} より大きくなると、図2に示すように、 η_{sp}^0 は C と共に急激に増加する。これは良溶媒系高分子溶液と同様に局所摩擦係数の濃度依存性が大きくなるためであると考えられる。そこでこの領域を濃厚・絡み領域 ($C > C_j^*$, $C > C^{**}$) と呼ぶ⁹⁾。

図3に示すように、希薄領域 ($C < C_j^*$) における J_e の実験データは、分子量、添加塩濃度に依存し、次式で表わされる^{7), 8)}。

$$J_e \propto C^3 M^2 C_s \quad (6)$$

この結果は良溶媒系高分子溶液 (3式) と著しく異なり、強い静電相互作用によるものと考えられる。

Fig. 2. Polymer concentration dependence of η_{sp}^0 for PMVPCI in salt-free solutions in the semidilute region and the concentrated and entangled region. Symbols are the same as in Fig. 1. The broken line denotes eq 5 with $\alpha=1.5$ and the solid line is drawn as a guide to show the steep increase of viscosity in the concentrated and entangled region.

Fig. 3. Double logarithmic plots of $J_e M^2 / C_s$ vs. C for PMVPCI in the dilute region. Symbols are the same as in Fig. 1. The line denotes eq 6.

準希薄領域 ($C > C_j^*$, $C < C^{**}$) では、図4に示すように、 J_e は非電解質高分子と同様に分子量、添加塩濃度に無関係になり、次式で与えられる^{7), 8)}。

$$J_e \propto C^{-1.3} \quad (7)$$

ただし、この濃度依存性は良溶媒系高分子溶液 (4式) より低い。 C が C^{**} より大きくなると、図5に示すように、 J_e は7式より外れ、

$$J_e \propto C^{-2} \quad (8)$$

で与えられる。従って、この領域を濃厚・絡み領域 ($C > C_j^*$, $C > C^{**}$) と呼ぶ⁹⁾。この依存性は良溶媒系高分子溶液の場合 (4式) にほぼ等しく、均一網目モデルで説明される。

Fig. 4. Polymer concentration dependence of J_e for PMVPCI in the semidilute region. Symbols are the same as in Fig. 1. The solid and broken lines denote eqs 7 and 10b, respectively.

Fig. 5. Polymer concentration dependence of J_e for PMVPCI in salt-free solutions in the concentrated and entangled region. Symbols are the same as in Fig. 1. The slopes of solid and broken lines are -2 and -1.3, respectively.

なお、ゴム状平坦領域の弾性率 G_N あるいは G' と G'' の交点の弾性率 G_x は非電解質高分子と同様に濃度領域によらず J_e に反比例する⁹⁾。

重量平均緩和時間 $\tau_w (= \eta^0 J_e)$ は、図6に示すように、希薄領域 ($C < C_j^*$) においては C と共に減少する。一方、準希薄領域 ($C > C_j^*, C < C^{**}$) においては、 τ_w は5と7式の積で与えられ、図7に示すように、 C と共に増加する。後者は非電解質高分子の場合と同様であるが、前者は異なる^{7,8,12)}。濃厚一絡み領域 ($C > C_j^*, C > C^{**}$) においては、図8に示すように、この領域の η^0 の急激な増加を反映して、 τ_w あるいは τ_x は濃度と共に急激に増加する⁹⁾。

Fig. 6. Polymer concentration dependence of τ_w in the dilute region for J_e . Symbols are the same as Fig. 1. Upward and rightward pips denote the data in 0.01 and 0.1 M NaCl solutions, respectively.

Fig. 7. Double logarithmic plots of τ_w / M^3 vs. C in the absence and presence of added-salt in the semidilute regions for η^0 and J_e . Symbols are the same as in Figure 1. The solid and broken lines denote empirical equations obtained from the products of eqs 5 and 7, and eq 11, respectively, in salt-free, 0.01, 0.1 and 0.5 M NaCl solutions from top and bottom.

Fig. 8. Polymer concentration dependence of τ_w (○) and τ_x (●) for PMVPCI with $M_w = 2740K$ in salt-free solutions in the concentrated and entangled region. The broken line denotes the data in the semidilute region. The solid line is drawn as a guide to show the steep increase of the relaxation times in the concentrated and entangled region.

ここで τ_x は G_x における角周波数の逆数である。

なお、高い高分子濃度 (例えば $C = 0.49 \text{ kg/dm}^3$) における低分子量高分子電解質 (例えば $M = 179K$) の粘弾性の角周波数依存性には、ゴム状平坦領域が現れない。従って、この領域を濃厚-非絡み領域と呼ぶ。その依存性は非電解質高分子の場合と同様に、Rouse モデルで説明される¹⁰⁾。

我々は、ドナン平衡により静電相互作用を考慮して、レプテーションモデルに基づく準希薄領域の高分子電解質溶液の粘弾性理論を提出した。この理論によれば、 η^0 , J_e , G_N および τ_w は次式で与えられる^{7,8)}。

$$\eta^0 \propto N^3 [(i^2 c^2 + 4C_j^2)^{1/2} - 2C_j]^{9/4} c^{-3/4} \quad (9)$$

$$J_e \propto 1/G_N \propto [(i^2 c^2 + 4C_j^2)^{1/2} - 2C_j]^{-3/4} c^{-3/4} \quad (10a)$$

$$\tau_w \propto \tau \propto N^3 [(i^2 c^2 + 4C_j^2)^{1/2} - 2C_j]^{3/2} c^{-3/4} \quad (11)$$

ここで N は高分子のセグメント数、 i はセグメント当りの有効電荷量、 c は単位体積当りのセグメント数である ($c \propto C$)。もし添加塩濃度が高いならば ($C_j \gg ic$)、これらの式は良溶媒系高分子溶液のスケーリング則に対応する関係になる。 η^0 の実験値は図1に示すように9式でよく説明される^{7,8)}。また、 J_e の準希薄領域では $C_j \ll ic$ なる条件がほぼ成り立ち、その条件下では10a式は次のようになる。

$$J_e \propto 1/G_N \propto C^{-3/2} \quad (10b)$$

J_e の濃度依存性の実験値は図4に示すように10b式では説明される^{7,8)}。さらに、各添加塩濃度における τ_w の高分子濃度依存性も図7に示すように11式で説明される^{7,8)}。

3. 高分子多成分多相系の構造と粘弾性

- ポリマーブレンドを中心に

高分子多成分多相系, すなわちポリマーブレンドやブロック共重合体などの粘弾性は構造に依存するため, その溶解, 分散状態により大きく異なる. また, 流動により相溶性が影響を受けることも知られている. そこでポリマーブレンドの粘弾性を相溶, 非相溶および相分離近傍の三領域に分けて検討した.

相溶領域のポリマーブレンドの粘弾性は絡み状態, 従って構成高分子成分の分子量と組成に依存すると考えられる. そこでまず, 我々は相溶性ポリマーブレンドの成分高分子として polystyrene(PS) と polyvinylmethylether(PVME) を選び, 最も単純な系の一つ, 即ち AB 二成分ブレンドの A 成分 (PVME) は分子量が小さいため絡みに寄与せず, B 成分 (PS) のみが寄与する系において, ポリマーブレンドの粘弾性に及ぼす B 成分 (PS) の分子量 M_{PS} と体積分率 ϕ_{PS} の影響を検討した^{13,14}. その結果, η_{sp}^0 が ϕ_{PS} と共に急激に増加する臨界の体積分率 ϕ_{PS}^* は M_{PS} と間に $\phi_{PS}^* \propto M_{PS}^{-0.6}$ なる関係があり, 高分子溶液と同じように, $\phi_{PS} > \phi_{PS}^*$ では, 図 9 に示すように, $\eta_{sp}^0 \propto M^3$ として得たスケーリング則 (12 式, $\nu=0.53$) に従うこと, また, 図 10 に示すように, G_N も溶液とほぼ同様に 13 式に従うことを明らかにした.

$$\eta_{sp}^0 \propto (\phi_{PS}/\phi_{PS}^*)^{3/(3\nu-1)} \quad (12)$$

$$G_N \propto \phi_{PS}^2 \quad (13)$$

Fig. 9. Double logarithmic plots of η_{sp}^0 against ϕ_{PS}/ϕ_{PS}^* for miscible PS/PVME blends. Different symbols denote the polystyrenes with different molecular weights as shown in the figure. The solid line denotes $\eta_{sp}^0 \propto \phi_{PS}^3$, which is predicted by eq 12 with $\nu = 0.53$.

非相溶高分子混合系は流動により各相のドメインが複雑な構造変化を起こすので, その粘弾性挙動は複雑になると考えられる. この系の粘弾性についてはポリマーブレンドの成型加工や力学的性質との関係で多くの研究があるが, 学問的な研究は殆どなされていなかった. 最近, 土井・太田はこの系のモデルとなりえる Textured Materials の構成方程式を組成 1 : 1 の 2 成分非相溶ニュートン液体に対して導き, 興味あるスケーリング関係があることを示した¹⁵. 彼らの理論によれば, 定常ずり流動場において, 次式のようにずり応力 σ_{12} ばかりでなく, 第一法線応力差 N_1 もずり速度 $\dot{\gamma}$ に比例すること,

$$\sigma_{12} \propto \dot{\gamma} \quad (14)$$

$$N_1 (= \sigma_{11} - \sigma_{22}) \propto \dot{\gamma} \quad (15)$$

また, 初期のずり速度 $\dot{\gamma}$ を $t=0$ で瞬時に最終のずり速度 $\dot{\gamma}_f$ に変化した場合, 最初の応力で規格化した時間後の非定常応力は, $\dot{\gamma}_f/\dot{\gamma}_i$ が一定ならば, 次式のように至 $t\dot{\gamma}_f$ の普遍関数となることが予測される.

$$\sigma_{12}(t, \dot{\gamma}_i, \dot{\gamma}_f)/\sigma_{12}(\dot{\gamma}_i) = f_\sigma(t\dot{\gamma}_f, \dot{\gamma}_f/\dot{\gamma}_i) \quad (16)$$

$$N_1(t, \dot{\gamma}_i, \dot{\gamma}_f)/N_1(\dot{\gamma}_i) = f_N(t\dot{\gamma}_f, \dot{\gamma}_f/\dot{\gamma}_i) \quad (17)$$

我々は彼らの理論が対象にしている組成 1 : 1 の 2 成分非相溶ニュートン液体ばかりでなく, 組成の異なる系や粘弾性を示す高分子を構成成分とする 2 成分非相溶高分子混合系について定常ずり流動およびずり速度のステップ変化後の粘弾性を実験的に検討

Fig. 10. Double logarithmic plots of G_N against ϕ_{PS} for miscible PS/PVME blends. Symbols are the same as in Fig. 9.

した^{16,17}。その結果、組成が異なっても、さらに非相溶ニュートン液体のみならず、それぞれ単独で粘弾性挙動を示す polydimethylsiloxane(PDMS)と polybutadiene(PB)との非相溶高分子混合系についても、理論が予測するように、 σ_{12} (図 11) ばかりでなく、図 12 に示すように、 N_1 も $\dot{\gamma}$ に比例することを明らかにした^{16,18}。なお、組成が 1 : 1 よりずれ、成分高分子の N_1 の寄与が大きくなる場合は、成分高分子の寄与を差し引くならば、一乗の依存性を示す。この N_1 の一乗のずり速度依存性は、二乗の

Fig. 11. Double logarithmic plots of shear stress σ_{12} for PDMS/PB blends against shear rate $\dot{\gamma}$. The data for the component polymers are also shown for comparison. Symbols are denoted in the figure.

Fig. 12. Double logarithmic plots of first normal stress difference N_1 for PDMS/PB blends against shear rate $\dot{\gamma}$. The data for the component polymers are also shown for comparison. Symbols are the same as in Fig. 11.

依存性を示す均一高分子系とは異なり、界面張力の寄与を示す非相溶混合系の著しい特徴である。

また、非相溶ニュートン液体ばかりでなく、非相溶高分子混合系についても、ステップ変化後の応力変化 (図 13) をステップ変化前の応力で規格化すると、図 14, 15 に示すように、理論の予測に従い、歪 $t\dot{\gamma}_t$ の関数となるが、 σ_{12} ではアンダーシュート、 N_1 ではオーバーシュートを示し、その遷移挙動は理論の予測とは異なる^{16,18}。我々は非相溶系の粘弾性と構造の関係を調べるために、ビデオ顕微鏡により流動下のドメイン構造を観測した。その結果、定常ずり流動ではドメインの大きさは、図 16 に示すように理論の予測に従い、ほぼ $\dot{\gamma}$ に反比例して小さくなること、また非定常ずり流動において現れるアンダーシュートやオーバーシュートは遷移過程におけるドメイン構造の伸張、崩壊過程と密接に関連していることを明らかにした^{18,19}。

Fig. 13. Transient shear stresses after step increase of shear rate for PDMS/PB blend with the composition of 1:1. The lines denote the data for step increases of shear rate (s^{-1}) from 0.6 to 1.2, from 0.5 to 1.0 and from 0.4 to 0.8 from top to bottom.

Fig. 14. Plots of rescaled shear stress against strain at fixed shear rate ratio ($\dot{\gamma}_t/\dot{\gamma}_i = 2$). Compositions of blends are 1:1, 7:3 and 9:1 for PDMS:PB from top to bottom. The data for 1:1 blend and 7:3 blend are vertically shifted by +2 and +1, respectively.

Fig. 15. Plots of rescaled first normal stress difference N_1 against strain at fixed shear rate ratio ($\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_i = 2$). Compositions of blends are 1:1 and 7:3 for PDMS:PB from top to bottom. The data for 1:1 blend are vertically shifted by +1.

Fig. 16. Double logarithmic plots of drop size (a) against shear rate $\dot{\gamma}$ for silicone oil/resin oil (O) and PDMS/polyisoprene (Δ) blends.

相分離点近傍の二相領域のポリマーブレンドにずり流動を与えると相溶化が起こることが知られている。そこで我々はほぼ臨界組成を持つ PS/PVME ブレンドについて、相分離点近傍における定常ずり流動下での粘弾性を検討した。一相領域では、予測されるように均一高分子系と同様な挙動を示す。一方、図 17 に示すように、二相領域では、 $\dot{\gamma}$ の低い場合は、上記の非相溶混合系と同様に σ_{12} と N_1 共にずり速度の一乗の依存性を示すが、 $\dot{\gamma}$ が高くなると、 N_1 は二乗の依存性を示すようになり、粘弾性的にも相溶化が観測される^{20), 21)}。

秩序-無秩序転移点近傍における秩序状態、すなわちラメラ構造を持つ 2 元ブロック共重合体に定常ずり流動を与えた場合、ポリマーブレンドと同様に N_1 のずり速度依存性が一乗から二乗に

Fig. 17. Shear rate dependences of shear stress σ_{12} (O) and first normal stress difference N_1 (Δ) for PS/PVME blends in the two-phase region near phase separation temperature at quiescence.

変化することが観察された。この原因がポリマーブレンドで見られた相溶化なのか、振動ずりをマイクロ相分離構造に与えた時に見られた配向化なのかについては粘弾性のみからは判断できない。そこで流動下の中性子小角散乱および複屈折測定を行った結果、ラメラ構造の配向によることを明らかにした²²⁾。

4. おわりに

高分子溶液の粘弾性は、非電解質高分子、高分子電解質共に、基本的には希薄、準希薄、濃厚の 3 領域に分けて議論できること、準希薄領域においては非電解質高分子ではスケーリング則が成り立つが、高分子電解質では高添加塩濃度でのみ成り立ち、一般には静電相互作用を考慮したレプテーションモデルにより理解できることを示した。なお、希薄領域における高分子電解質の J_e は、非電解質高分子のそれとは著しく異なり、強い静電相互作用を受けていると考えられるが、理論的にはまだ明らかにされていない。

ポリマーブレンドの非相溶系の粘弾性の特徴は土井・太田らの理論により理解されることがかなり明らかになったが、相溶系や相分離近傍の粘弾性についてはさらに系統的な研究が望まれる。ブロック共重合体の粘弾性については系統的な研究が始まったところであり、今後の展開に期待したい。

謝辞

この度、日本レオロジー学会賞をいただいた一連の研究は私だけの成果ではなく、研究室の内外の多くの方々との共同研究の成果であることは言うまでもありません。紙面の都合上、皆様のお名前を記すことはできませんが、ここで改めて心からお礼申し上げます。

参考文献

- 1) de Gennes P. G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, NY., 1979.
- 2) Noda I, In "Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems", M. Nagasawa, Ed., Elsevier, Tokyo, p. 85, 1988.
- 3) de Gennes P. G, *Macromolecules*, **9**, 587 (1976).
- 4) Takahashi Y, Isono Y, Noda I and Nagasawa M, *Macromolecules*, **18**, 1002 (1985).
- 5) Takahashi Y, Noda I and Nagasawa M, *Macromolecules*, **18**, 2220 (1985).
- 6) Yamaguchi M, Yamaguchi Y, Matsushita Y and Noda I, *Polym. J.*, **22**, 1077 (1990).
- 7) Yamaguchi M, Wakutsu, M, Takahashi Y and Noda I, *Macromolecules*, **25**, 470, 475 (1992).
- 8) Noda I, in "Progress in Pacific Polymer Science 2", Y. Imanishi, Ed., Springer-Verlag, Berlin, p. 301, 1992.
- 9) Takahashi Y, Hase H, Yamaguchi M and Noda I, *J. Non-Crystalline Solids*, **172-174**, 911 (1994).
- 10) Takahashi Y, Iio S, Matsumoto N and Noda I, *Polym. International*, **40**, 269 (1996).
- 11) Noda I and Takahashi Y, *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.*, **100**, 696 (1996).
- 12) Takahashi Y, Umeda M and Noda I, *Macromolecules*, **21**, 2257 (1988).
- 13) Kitade S, Takahashi Y and Noda I, *Macromolecules*, **27**, 7397 (1994).
- 14) 落合健二, 位田めぐみ, 北出愼一, 高橋良彰, 野田一郎, 日本レオロジー学会第23年会, 1996年5月.
- 15) Doi M and Ohta T, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1242(1991).
- 16) Takahashi Y, Kurashima N, Noda I and Doi M, *J. Rheol.*, **38**, 699 (1994).
- 17) Takahashi Y, Kitade S, Kurashima N and Noda I, *Polym. J.*, **26**, 1206 (1994).
- 18) Takahashi Y and Noda I, *ACS Symposium Series*, **597**, 140 (1995).
- 19) 市川明博, 井村直友, 北出愼一, 高橋良彰, 野田一郎, 日本レオロジー学会第23年会, 1996年5月.
- 20) Takahashi Y, Suzuki H, Nakagawa Y and Noda I, *Macromolecules*, **27**, 6476 (1988).
- 21) 北出愼一, 修士論文, 名古屋大学, 1994.
- 22) 北出愼一, 落合信雄, 高橋良彰, 野田一郎, Nakatani A, Han C. C, 日本レオロジー学会第23年会, 1996年5月.