論 文

Dynamic Viscoelastic Properties of Disperse Systems of Polybutadiene
Particles in Polystyrene Solutions*

by

Mitsunobu KITAMURA, Toshiro MASUDA, and Shigeharu ONOGI

(Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto 606)

The viscoelastic properties of disperse systems of polybutadiene particles in polystyrene solution were measured, and the effects of particle content and molecular weight of polystyrene in matrix solution on the viscoelastic properties were discussed. The temperature dependence of viscoelastic function is well-expressed by the WLF equation, taking a reference temperature T_r for each particle content. T_r increases with particle content. The rubbery plateau modulus G_r increases with particle content, but it is independent of molecular weight of matrix polymer. The relative stiffness of the particle to that of matrix phase determines the rubbery plateau modulus of the system. The characteristic relaxation time for entanglements of the matrix solution is affected by the particle content and the molecular weight independently. The modulus of the second plateau depends not only on particle content but also on molecular weight of matrix polymer. The modulus also depends on the molecular weight of polystyrene grafted on the surface of polybutadiene particles.

* Rheology of Two-Phase Systems Composed of Polystyrene and Polybutadiene II.

ポリスチレン溶液-ポリブタジエン粒子分散系の粘弾性的性質^{*1}来田村実信・升田利史郎・小野木重治^{*2}

(原稿受理：1980年6月2日)

1. 緒 言

前報¹⁾において、表面にポリスチレンをグラフト共重合させた架橋ポリブタジエン粒子を非希釈ポリスチレンに混入した系の動的粘弾性を測定した。得られた主な結果は次の通りである。(1)粘弾性関数の温度依存性は粒子濃度及びポリスチレンの分子量に依存せず、WLF式で表される。(2)粒子の剛性率がポリスチレンのゴム状弾性率に近いために、粒子による充填効果がない。(3)マトリックス相のポリスチレンのからみ合いに関する緩和時間 τ_g は粒子濃度とともにわずかに増加する。また、ポリスチレンの分子

量と粒子濃度は独立に緩和時間に対して影響する。(4)ブタジエン粒子が個々に分散し、多くの固体粒子分散系にみられるような粒子の凝集による高次構造が存在しないにもかかわらず長時間領域に第二平坦部が出現する。この高さはポリスチレンの分子量及び粒子濃度とともに増加する。

これらの実験結果は、測定温度及び測定の時間スケールにおいて、マトリックスである非希釈ポリスチレンと分散しているポリブタジエン粒子の剛性率がほぼ同じである系で得られたものである。したがって、マトリックスと粒子の剛性率が異なる系において同様な結果が得られるかどうか、あるいは異なる結果が得られるとすれば、どのような性質においてであるかは興味ある問題である。本研究においては、粒子とマトリックス相との相対的な硬

^{*1} ポリスチレン-ポリブタジエン二相系のレオロジー 第2報^{*2} 京都大学工学部高分子化学教室 〒606 京都市左京区吉田本町

さを変えるために、前報の非希釈ポリスチレンの代わりにポリスチレン溶液をマトリックスとして用い、その中に種々の濃度にポリブタジエン粒子を混入した系の動的粘弾性を測定した。測定結果からマトリックス高分子の分子量、粒子濃度及びゴム粒子の表面にグラフトしたポリスチレンの分子量が混合系のレオロジーの諸性質に及ぼす影響を詳しく検討する。

2. 実 験

マトリックス溶液に使用したポリスチレン試料は、アニオン重合法で得られた分子量の異なる三つのポリスチレン (L83, L84 及び L62) である。試料の重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n 及びそれらの比 M_w/M_n を Table I に示した。 M_n の値は浸透圧により、 M_w/M_n は GPC により求めた。 M_w はこれらの数値から計算で求めた。本研究で用いた二種のポリブタジエン粒子 (正確にはポリスチレンをその表面にグラフト共重合させた架橋ポリブタジエン粒子) の合成法は、前報¹⁾で述べたものと同じである。架橋ポリブタジエン粒子にポリスチレンをグラフト反応させるときのスチレンモノマーの仕込量を変えることにより、二種の粒子 (A と B) が得られた。グラフトしたポリスチレンの粒子全体に対する重量分率 W_{PS} は、熱分解ガスクロマトグラフィーの測定結果から求められた。 W_{PS} の値は粒子 A と粒子 B について、それぞれ Table II に示したように約 0.40 と 0.22 である。ポリブタジエン粒子をオゾン分解することによってグラフトしたポリスチレンを分離することができる。このようにして得たポリスチレンの分子量及び分子量分布を GPC により求めた。それらの重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n を Table II に示した。 Fig. 1 は粒子 A 及び B の透過型電子顕微鏡写真であるが、粒子 A 及び粒子 B の直径はともに平均 250 nm であり、粒子の分布はほぼ均一であることがわかる。粒子 B の写真中に見られる小さい球形物は

Fig. 1 Transmission electron micrographs of particle A and B.

副成したポリスチレンであり、これらは粒子の特性解析及び粘弾性の測定に供する前に塩化メチレンと混合し、超遠心分離することによって取り除いてある。

粒子 1 個当たりにグラフトしたポリスチレン鎖の平均の数 f は、

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_B N_A \frac{1}{M_{PS}} \frac{W_{PS}}{1 - W_{PS}}$$

で示される²⁾。ここで、 r 、 ρ_B 、 N_A および M_{PS} はそれぞれ粒子の半径、粒子の核を形成している架橋ポリブタジエンの密度、アボガドロ数及びグラフトしたポリスチレンの数平均分子量である。したがって、上式に $r=250$ nm、 $\rho_B=0.96$ ³⁾ を用いてポリスチレン鎖 1 本当たりの核の表面積を求めると、粒子 A では 4.7 nm²、粒子 B では 7.8 nm² となる。

ポリスチレン溶液の調製に用いた溶媒は、部分的に塩素化したジフェニル (KC5) である。測定用試料の調製は、適量の高分子 (ポリスチレン; PS) と溶媒 (塩素化ジフェニル; KC5) と粒子 (架橋ポリブタジエン) とを塩化メチレンとともに、ホモジナイザー (18,000rpm) で 40 分間混合したのち塩化メチレンを完全に蒸発させる方法によった。ポリスチレン溶液の濃度は 44.4wt% である。分散粒子の濃度は、系全体に対するその体積分率 $\phi=0, 0.08, 0.13, 0.20$ 及び 0.37 である。塩化メチレン中に微量の粒子 A をホモジナイザーを用いて分散させたのち 4 日間放置した試料に、波長 400 nm から 750 nm の光を入射して濁度と波長との関係を測定した。その測定結果より粒子の直径を求めた⁴⁾が、290 nm であった。粒子の表面にポリスチレンがグラフトしていることを考えると、分散粒子の核はほとんど膨潤していないといえる。また、ポリブタジエン粒子の剛性率を知るために、直読式動的粘弾性測定装置 (レオバイロン DDVHC) を用いた。レオバイロンによる測定温度範囲は 20~190°C、周波数は 35 Hz である。測定用試料は粉末の粒子 A をホットプレスで適当な厚さに成形したものである。測定は低温領域では試料フィルムに単純伸縮を加えるという通常の形式で行い、高温領域では試料フィルムを板ではさんでサンドイッチ形式によって試料にせん断変形を加えるという方法によった。種々の温度における試料の動的粘弾性の測定には、二重円筒形レオメーター⁵⁾を用いた。二重円筒形レオメーターによる測定温度範囲は 30~190°C、周波数範囲は $1/2 \sim 1/2048$ Hz である。種々の温度で測定された貯蔵剛性率 $G'(\omega)$ 及び損失剛性率 $G''(\omega)$ の周波数依存性曲線は、時間-温度の重ね合わせの原理に従って合成曲線とした。合成曲線は粒子濃度の異なるものについて、自由体積分率 $f=0.0582$ となる温度 ($\phi=0$ の系では 72°C、

Table I The weight-average molecular weight M_w , number-average molecular weight M_n and their ratios M_w/M_n of the narrow-distribution polystyrene. The values of M_n and M_w/M_n were determined by osmotic pressure measurements and gel permeation chromatography, respectively. The values of M_w were calculated from M_n and M_w/M_n .

	M_w	M_n	M_w/M_n
L83	401,000	303,000	1.33
L84	170,000	133,000	1.28
L62	67,000	55,000	1.22

Table II Characteristic parameters of polystyrene-grafted polybutadiene particles; weight fraction of polystyrene W_{PS} and weight- and number-average molecular weight of grafted polystyrene.

Particle	W_{PS}	Molecular Weights of Grafted Polystyrene	
		M_w	M_n
A	0.398	2.21×10^5	7.54×10^4
B	0.219	1.40×10^5	5.23×10^4

$\phi=0.13$ の系では 80°C に相当する), 粒子濃度が同じものについて 72°C で比較された。

3. 結果と考察

3.1 ポリブタジエン粒子の剛性率 G_p

Fig. 2 には, レオバイブロンを用いて測定した粒子 A の成形フィルムの貯蔵剛性率 G' 及び損失剛性率 G'' が温度 T に対してプロットしてある。低温領域における黒丸で示した結果は, 伸長変形によって求められた伸長復素弾性率 E^* から $G^*=E^*/3$ を用いて計算した G' 及び G'' の値である。伸長変形とせん断変形から求めた値は転移領域でなめらかにつながる。 115°C 付近にポリブタジエン粒子にグラフトしたポリスチレンのガラス転移による力学分散が観察される。この温度以上では試料は流動を起こしフィルムの形態を保ち得なくなり, 伸長変形による測定が不可能になる。低温側 (40°C 以下) 及び高温側 (160°C 以上) で, 粒子の貯蔵剛性率 G' はそれぞれ $8 \times 10^7 \text{ Pa}$ 及び $4.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ の値を示している。この転移温度より低温側においては, ガラス状態にあるポリスチレンの剛性率 (約 10^9 Pa である) が粒子全体の剛性率に大きく寄与し, 粒子は核を形成する架橋ポリブタジエンのそれよりも著しく高い剛性率を示す。一方, 高い温度領域においては, 粒子の剛性率は, 核を形成する架橋ポリブタジエンの剛性率とそれにグラフトしているポリスチレンのその両者によって決定されることが考えられる。また, Fig. 2 の実験条件 (190°C 以下, 35 Hz) で, 粒子表面にグラフトしたポリスチレン (分子量約 2×10^5) はゴム状領域にあり, そのときの貯蔵剛性率はからみ合いによる剛

性率であり, 約 $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であると考えられる^{1), 6)}。したがって, Fig. 2 の $160 \sim 190^{\circ}\text{C}$ で粒子が示す G' の値 $4.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ は架橋ポリブタジエンの貯蔵剛性率よりも低いであろう。しかしながら, これら二つの剛性率の間には大きな差はなく, この粒子の W_{PS} が 0.4 程度であることから, 核を形成する架橋ポリブタジエンの貯蔵剛性率は高温側の粒子全体のそれに近いと考えられる。したがって, ここでは $4.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ を架橋ポリブタジエン粒子の剛性率とする。

3.2 温度依存性

Fig. 3 には L83 系列の周波数依存性の合成曲線を得るための移動係数 a_T の対数を測定温度と基準温度との差 $T-T_s$ に対してプロットしてある。図中の数字は各試料における粒子の体積%であり, 実線は WLF 式⁷⁾

$$\log a_T = -8.86(T-T_s)/(101.6+T-T_s) \quad (1)$$

を表している。この図は, 粒子濃度によって適当な基準温度 T_s を選ぶことによって粒子濃度の異なる系の移動係数が一本の曲線で表されることを示している。このことは, 自由体積分率の温度係数 α_f が粒子濃度によらないことを表し, その値は $4.82 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ である。基準温度 T_s と Vogel 温度⁸⁾ T_0 (自由体積が見掛け上消失する温度) は, マトリックス相が非希釈ポリスチレンである場合¹⁾とは異なり, 粒子濃度に依存し, それらの値は分散粒子の体積分率 ϕ とともに大きくなる。各粒子濃度の試料について計算した T_s 及び T_0 の値を Table III にまとめた。 α_f が一定で T_s 及び T_0 が粒子濃度とともに高くなることは, 同じ温度では粒

Fig. 2 Storage modulus G' and loss modulus G'' for polybutadiene particles (A) plotted against temperature at 35 Hz . The small and large closed circles represent data calculated by use of the relation: $G^*=E^*/3$.

Fig. 3 The shift factor a_T for disperse systems of particle A in polystyrene (L83) solution plotted against temperature difference $T-T_s$. The solid line is for the WLF equation. Numerical values in the figure indicate volume % of particle A in mixture.

Table III Volume fraction of particles, ϕ , reference temperature T_i , and Vogel temperature T_0 of disperse systems. Particle A was mixed in 44.4 wt% solution of polystyrene L83 in partially chlorinated biphenyl KC5.

ϕ	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_0(^{\circ}\text{C})$
0.00	53	-48
0.08	59	-42
0.13	61	-40
0.20	65	-36
0.37	69	-32

子濃度の増加とともに系の自由体積が減少することを示している。

3・3 粘弾性関数 $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ の周波数依存性

Fig. 4 にはポリスチレン試料 L83 の 44.4wt% (57 g/dl) 塩素化ジフェニル (KC5) 溶液にポリブタジエン粒子 A を種々の濃度で混合した系 (この場合 L83-KC5, 44, A の記号を用いる) の貯蔵剛性率 G' の周波数依存性の合成曲線を示す。図中の数字は混合した粒子の濃度を vol% ($\phi \times 100$) で表したものである。前に述べたように、粒子濃度が異なる場合には同じ温度では自由体積が異なるために、この図では等自由体積状態で比較してある。これらの周波数依存性曲線は平坦なゴム状領域を示し、その高さは粒子濃度の増加とともに高くなる。また低周波数領域においては、粒子濃度が増すにつれていわゆる第二平坦部を示すようになる。その高さは粒子濃度とともに増大し、より明瞭となる。第二平坦部を示す低周波数領域で高温の測定結果には、時間-温度の重ね合わせの原理が厳密には適用できず、 G' の周波数依存性曲線に枝分れが生じる¹⁾。この枝分れの生じる原因は、分散粒子の高温における凝集であるとしている報告⁹⁾もあるが、前報¹⁾にも述べたように必ずしも粒子の分散状態の悪いときのみこの枝分れが生じるとはかぎらない。Fig. 5 には同じ系の損失剛性率 G'' の周波数依存性の合成曲線を示す。 G'' 曲線は極大を示し、その位置は粒子濃度の増加とともに低周波数側に移動する。ポリブタジエン粒子の濃度の高い試料では、 G' 曲線の第二平坦部に対応して、 G'' 曲線の低周波数領域における傾きがゆるやかになっている。ここで用いた分散粒子は表面がグラフトされたポリスチレン鎖でおお

Fig. 4 Master curves of storage modulus G' for disperse systems of particle A in polystyrene (L83) solutions in an iso-free-volume state ($f=0.0582$). Concentration of the solution is 44.4 wt%. Numerical values in the figure indicate volume % of particles.

Fig. 5 Master curves of loss modulus G'' for the same systems as shown in Fig. 4. Numerical values in the figure indicate volume % of particles.

れていること及びマトリックスがポリスチレン溶液であることから、粒子間の凝集力は弱く粒子の分散状態は良好であると考えてよい。このことはまたのちに述べるように、 G' 曲線及び G'' 曲線から求めた緩和スペクトルが完全に一致することからも支持される¹⁾。したがって、この系が示す第二平坦部も、多くの固体粒子分散系が示すそれとは原因を異にするものと考えられる。すなわち、粒子濃度の増大とともに粒子の表面間距離が短くなり、粒子間に働く余分の応力によるものである。この事については前報でも報告した。Fig. 6 及び Fig. 7 には、分子量の異なるポリスチレン (L83, L84及び L62) の 44.4% 塩素化ジフェニル溶液にポリブタジエン粒子 A 及び粒子 B を 13vol% 混入した系 (PS-KC5, 44, A13 及び PS-KC5, 44, B13) について測定した貯蔵剛性率 G' 及び損失剛性率 G'' の周波数依存性の合成曲線を示す。これらの合成曲線を作るときに得られた移動係数 a_T は、Fig. 3 の L83 の系の粒子濃度 13vol% の場合と同じである。したがって、粘弾性関数の温度依存性はマトリックス溶液中のポリスチレンの分子量及び粒子の種類によらない。これらの粘弾性関数の形からみれば、粒子 B が粘弾性的性質 (ゴム状平坦領域の高さ、特性緩和時間、第二平坦部の高さなど) に及ぼす影響は、第二平坦部の高さが約 4 倍高いことを除いて、粒子 A の場合とほとんど同じである。

第二平坦部の高さを決定する因子は多く、その高さは粒子表面

Fig. 6 Master curves of storage modulus G' and loss modulus G'' for disperse systems of particle A in polystyrene solution at 72°C. Concentration of the solution is 44.4 wt% and particle content is 13 volume %. Open and closed circles represent G' and G'' , respectively.

Fig. 7 Master curves of storage modulus G' and loss modulus G'' for disperse systems of particle B in polystyrene solution at 72°C. Concentration of the solution is 44.4 wt% and particle content is 13 volume %. Open and closed circles represent G' and G'' , respectively.

間平均距離，粒子の分散状態，媒体中の高分子の分子量又は媒体の粘度などによって大きく影響される¹⁾。Fig. 6 及び Fig. 7 に示された粒子の相違による第二平坦部の高さの差は，これらの因子が複雑に関与した結果表れたものと考えられる。前に Fig. 1 の電子顕微鏡写真によって，粒子Aと粒子Bの直径はほぼ等しいとした。しかしながら，粒子Aの直径 250 nm が10% (25 nm) 小さいとすると，この粒子濃度 (13vol%) では粒子表面間距離は 188 nm から 213 nm に増加する。前報¹⁾で得られた結果によれば，第二平坦部の高さ G_{pa} は粒子表面間距離 r_s の -7.7 乗に比例する。この関係が 44.4wt% ポリスチレン溶液に粒子を分散させた系においても成立するとすれば，第二平坦部の高さは粒子Bを分散させた系の方で2.6倍高くなることが期待される。また，すでに述べたように粒子Bには粒子Aに比べて短いポリスチレン鎖が数少なくグラフトしている。このために生じる媒体中での粒子間相互作用は粒子Bを分散させた系の方で強く，この二種の粒子分散系において生じる分散状態の相違が第二平坦部の高さの差に寄与していることも考えられる。粒子の大きさの分布もまた第二平坦部の高さを決定する因子の一つになると思われるが，これら多くの因子の影響の詳細については今後の重要な研究課題である。

マトリックス中のポリスチレンの分子量の高い試料 (L83及びL84) に対する粘弾性関数 G' 及び G'' の周波数依存性曲線は，それぞれ平坦なゴム状領域と極大を示し，またマトリックス相中のポリスチレンの分子量とともにゴム状平坦領域の幅が増すことなど単分散高分子液体と同様の特徴を示している。第二平坦部の高さは分散粒子の種類だけでなく，マトリックス相中のポリスチレンの分子量にも依存し，その分子量が高くなるとともに第二平坦部の高さは増加する。このような挙動は，前報¹⁾において取り扱った非希釈ポリスチレンにポリブタジエン粒子を混入した系においてもみられる。

3・4 ゴム状平坦領域の剛性率 $G_e(\phi)$

Fig. 8 は，Fig. 5 の G'' 曲線を周波数 ω で積分することによって得られる¹⁰⁾ ゴム状平坦領域の高さ $G_e(\phi)$ (擬平衡剛性率) を，分散した粒子の体積分率 ϕ に対してプロットしたものである。 $G_e(\phi)$ は ϕ の増加とともに増加している。これはマトリックス相を形成する高分子が非希釈ポリスチレンである場合には， G_e が

Fig. 8 The rubbery plateau modulus $G_e(\phi)$ plotted against volume fraction ϕ of particle A.

粒子の体積分率 ϕ にほとんどよらないという結果¹⁾とは大きく異なる。ポリブタジエン粒子の剛性率 (G_p) は 4.3×10^5 Pa であり，マトリックス相のゴム状平坦領域の剛性率 ($G_e(0)$) の値は非希釈ポリスチレンでは 2.0×10^5 Pa¹⁾，この研究で用いた 44.4 wt% 溶液では 3.54×10^4 Pa である。したがって，粒子のマトリックス相に対する相対的な硬さ $G_p/G_e(0)$ はマトリックス相が非希釈ポリスチレンの場合には 2.2 であり，44.4wt% ポリスチレン溶液では 12.1 である。これらの結果は，粒子の剛性率がマトリックスのそれに比べて相対的に大きくなれば，剛体球としての充填効果が生じるということを示している。Fig. 6 と Fig. 7 の G'' 曲線を周波数 ω で積分して¹⁰⁾ 得られたゴム状平坦領域の高さ $G_e(0.13)$ は粒子の種類及びマトリックス溶液相中のポリスチレンの分子量によらず $G_e(0.13) \approx 5.5 \times 10^4$ Pa であった。

3・5 緩和スペクトル $H(\tau)$ と特性緩和時間 τ_p

Fig. 9 には Fig. 4 及び Fig. 5 の粘弾性関数 $G'(\omega)$ 及び $G''(\omega)$ の周波数依存性曲線から Tschoegl の式¹¹⁾を用いて計算した緩和スペクトル $H(\tau)$ を示す。図中の数字は，混入した粒子の濃度を vol% ($\phi \times 100$) で表したものである。 $G'(\omega)$ 曲線及び $G''(\omega)$ 曲線から独立に求められた $H(\tau)$ は，互によく一致した。 $\phi=0$ の試料 (ポリスチレン溶液) の $H(\tau)$ が長時間領域 ($\log \tau \approx 1$) において極大を取り，緩和時間 τ の増大とともに急激に減

Fig. 9 Relaxation spectra for the same systems as shown in Fig. 4 and Fig. 5. Relaxation spectra were calculated from frequency dependence curves of G' and G'' by the Tschoegl equation¹¹⁾.

少するのに対して、粒子を混入した系では極大をとったのちさらに長い緩和時間の領域で緩和時間の分布を示している。これは、これらの系がマトリックスのポリスチレン溶液に対する緩和時間の分布と粒子の存在に関係する緩和機構に対応する緩和時間の分布をもつことを示している。長時間領域の分散粒子に関する緩和スペクトルの高さは、粒子濃度の増加とともに増加し、より平坦となる。緩和スペクトルが極大をとる緩和時間 τ_p は、粒子濃度が増加するとともに長時間側へ移動する。等自由体積状態 ($f=0.0582$) において、緩和スペクトルが極大をとる緩和時間の値 τ_p の対数を粒子の体積分率 ϕ に対してプロットしたのが Fig. 10 である。実験値は測定範囲内で一本の直線で表すことができる。この直線の勾配は 3.0 であることから、 τ_p が $\exp(6.9\phi)$ に比例することがわかる。これは連続相を形成するポリスチレン溶液の緩和時間が粒子濃度に依存し、粒子濃度の増加とともに指数関数的に長くなることを示している。このことは非希釈ポリスチレンにポリブタジエン粒子を混入した系¹⁾における τ_p が、粒子濃度あまり依存しないという結果と対照的である。本研究に用いた系では、ポリブタジエン粒子は相対的に硬い球形粒子としてポリスチレン分子の運動をかなり阻害していると考えられる。Fig. 6 に示した粘弾性関数から計算した緩和スペクトル $H(\tau)$ を Fig. 11 に示す。緩和スペクトルの極大をとる緩和時間 τ_p は単独重合体溶液などの場合と同様に、溶液中のポリスチレンの分子量の増加とともに長時間側へ移動する。粒子 A 及び粒子 B を混入した系の τ_p をマトリックス相中のポリスチレンの分子量に対してプロットしたのが Fig. 12 である。図中の実線は勾配 3.8 の直線である。図より分散粒子の種類によらず、 τ_p 対 M_w のプロットは一本の直線で表され、 τ_p は $M_w^{3.8}$ に比例することがわかる。この分子量依存性は単分散ポリスチレンのからみ合いに関係した緩和時間の分子量依存性¹²⁾と同じである。したがって、ポリスチレン溶液におけるからみ合い緩和時間が粒子を混入することによって増加

Fig. 10 Dependence of the characteristic relaxation time τ_p on volume fraction of particle, ϕ , for disperse systems of particle A in polystyrene (L83) solutions in an iso-free-volume state ($f=0.0582$). Concentration of the solution is 44.4 wt%.

Fig. 11 Relaxation spectra for the same systems as shown in Fig. 6 at 72°C.

Fig. 12 Molecular weight dependence of characteristic relaxation time τ_p for disperse systems of particle A and B in polystyrene solutions at 72°C. Concentration of the solution is 44.4 wt% and particle content is 13 vol%.

する割合は、その溶液の濃度と粒子濃度が一定であれば、マトリックス溶液中のポリスチレンの分子量によらない。すなわち、マトリックスを形成するポリスチレン溶液の濃度が一定であれば、ポリスチレン溶液におけるからみ合いの特性緩和時間 τ_p に対してマトリックス相中の高分子の分子量と粒子濃度とは独立に影響を及ぼす。この関係は等自由体積状態 $f=0.0582$ において、

$$\tau_p = 4.03 \times 10^{-21} M_w^{3.8} \exp(6.9\phi) \quad (2)$$

と書ける。

4. 結 論

ポリスチレン鎖がグラフトされた架橋ポリブタジエン粒子が、ポリスチレン溶液中に分散した二相系液体の粘弾性を測定することにより、ポリブタジエン粒子濃度及びマトリックス溶液相中のポリスチレンの分子量が、系の粘弾性的性質に及ぼす影響を明ら

かにした。粘弾性関数の温度依存性は、適当な基準温度 T_r を選ぶことによって、粒子濃度及びマトリックス中のポリスチレンの分子量によらず WLF 式で表される。 T_r は粒子濃度の増加とともに高くなる。ゴム状平坦領域の高さはマトリックス中のポリスチレンの分子量及び粒子の種類には依存しないが、粒子濃度とともに増加する。この増加は粒子の剛体球としての充填効果を示している。マトリックス溶液相中のポリスチレン鎖のからみ合いに関係する緩和時間 τ_p は、粒子濃度の増加とともに急激に大きくなる。そして、この緩和時間に対して、マトリックス溶液相中のポリスチレンの分子量と粒子濃度は独立に影響する。分散粒子の表面にグラフトされたポリスチレンの分子量は、ゴム状平坦領域の高さ及び特性緩和時間に対してはほとんど影響しないが、第二平坦部の高さはグラフトポリスチレンの分子量の低いものの方が高い。この第二平坦部の高さは、マトリックス溶液相中のポリスチレンの分子量及び粒子濃度にも依存し、それらとともに増加する。

(1978年10月24日、第26回レオロジー討論会にて講演)

文 献

- 1) 升田利史郎, 来田村実信, 小野木重治, 日本レオロジー学

- 会誌, **8**, 123 (1980).
- 2) 小高忠男, 私信.
- 3) Brandrup, J., and E.H. Immergut, "*Polymer Handbook*", (1966), John Wiley & Sons Inc., New York.
- 4) Heller, W., H.L. Bhatnager, and M. Nakagaki, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1163 (1962).
- 5) たとえば, 日本化学会, "新実験化学講座 19巻 高分子化学 [II]", p. 643 (1978), 丸善.
- 6) Onogi, S., T. Masuda, and K. Kitagawa, *Macromolecules*, **3**, 109 (1970).
- 7) Ferry, J.D., "*Viscoelastic Properties of Polymers*", 2nd ed., (1970), John Wiley & Sons Inc., New York.
- 8) Berry, G.C., and T.G. Fox, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 261 (1968).
- 9) 青木雄二, 日本レオロジー学会誌, **7**, 20 (1979).
- 10) Sanders, J.F., J.D. Ferry, and R.H. Valentine, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **6**, 967 (1968).
- 11) Tschoegl, N.W., *Rheol. Acta*, **10**, 582 (1971).
- 12) Graessley, W.W., *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974).