

令和4年度 卒業論文

球状マイクロ相分離構造を有する
ポリ(スチレン-2-ビニルピリジン)の伸長レオロジー

名古屋大学 工学部 物理工学科
増淵研究室

081920533 山上 隼平

要旨

ブロック共重合体は、ナノメートルオーダーのマイクロ相分離構造を形成することがあり、そのため特異なレオロジー挙動を示すことが知られている。ブロック共重合体の伸長粘度測定は、主に熱可塑性エラストマー (TPE) 系において報告されている。ブロック共重合体の伸長粘度は、マイクロ相分離構造や2成分間の運動性の違いなどによって影響を受けると考えられ、先行研究のような TPE 系ではこれらの影響が切り分けられていないのが現状である。本研究では、 T_g がほぼ等しく、Kuhn セグメント長がほとんど同じような2つのブロックからなるポリ(スチレン-*b*-2-ビニルピリジン) (PS-P2VP) を対象とすることによりマイクロ相分離構造が伸長粘度に与える影響を調べた。具体的には、球状マイクロ相分離構造を形成する PS-P2VP の伸長粘度をフィラメントストレッチレオメーター (FSR) により測定し、またマイクロ相分離構造の評価のために小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。その結果 PS-P2VP は強いひずみ軟化することが確認できた。この結果はブロック共重合体を構成する2成分間の硬さが違う場合でもひずみ軟化が起こることを示しており、マイクロ相分離構造がひずみ軟化に大きく影響を与えることを示唆している。

目次

要旨	1
第 1 章 序論	3
1.1 ブロック共重合体	3
1.2 高分子メルトの伸長レオロジー	3
1.3 ブロック共重合体の伸張粘度レオロジー	3
1.4 本研究の目的	4
第 2 章 実験	5
2.1 実験概要	5
2.2 試料	5
2.3 動的粘弾性測定	6
2.4 クリープ測定	6
2.5 伸長粘度測定	6
2.6 SAXS(小角 X 線散乱)	7
第 3 章 結果・考察	8
3.1 動的粘弾性測定	8
3.2 クリープ実験	9
3.3 伸長粘度測定	11
3.4 SAXS(小角 X 線散乱)	12
3.5 考察	15
第 4 章 結論	16
第 A 章 付録	17
A.1 動的粘弾性測定	17
A.2 線形粘弾性	18
A.3 VADER を使った伸長粘度測定の誤差及び再現性	18
謝辞	21
参考文献	22

第 1 章

序論

1.1 ブロック共重合体

ブロック共重合体とは 2 種類以上の高分子が共有結合によってつながれた高分子である。ブロック共重合体は最も特徴的な性質として、ブロック共重合体を構成する異種成分がそれぞれ凝集し、マイクロ相分離構造という分子鎖程度の周期的な相分離構造をとることが知られている [1][2]。また実際に相分離するか否かは、成分間の偏斥力であるである Flory-Huggins の χ パラメーター、重合度 N 、異種高分子の体積分率によって決まるといことがわかっており [1]、球状、シリンダー、ラメラといった様々な相分離構造が存在する。

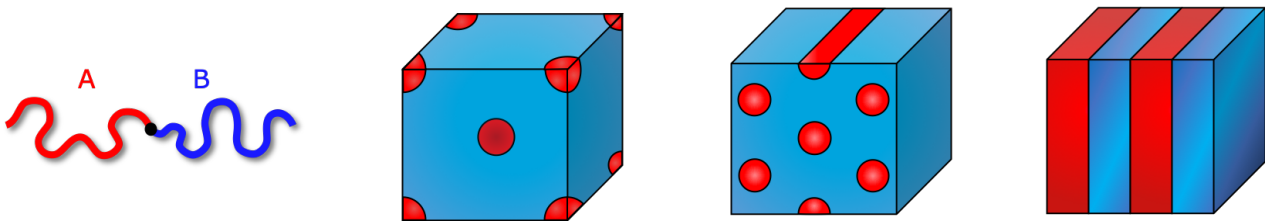


図 1.1 AB 型二元ブロック共重合体と球状、シリンダー、ラメラ状のマイクロ相分離構造の模式図

1.2 高分子メルトの伸長レオロジー

高分子メルトの伸長粘度に関する研究は、高分子材料の成形加工に大きく影響することから、今まで多くの研究が行われてきた。また非線形の伸長レオロジーにおいて、線形領域での粘度より粘度があがる現象をひずみ硬化、粘度が下がる現象をひずみ軟化といい、これらの起源についてさまざまな議論が行われてきた。一般的にホモポリマーでは、分子量分布が広いものや分岐があるものは強くひずみ硬化し、また直鎖で分子量分布が狭いものに関してはほとんどひずみ硬化しない、あるいはひずみ軟化するということが先行研究で報告されている [3][4][5]。また 2 種類以上のポリマーからなるブロック共重合体やポリマーコンポジット系ではひずみ軟化を示すということが先行研究で報告されている [6][7][8][9][10]。

1.3 ブロック共重合体の伸張粘度レオロジー

1.2 節で説明したようにブロック共重合体の伸張粘度は、大きくひずみ軟化することが知られている [6][7][8]。ここで報告されているのは主に熱可塑性エラストマー (TPE) 系であり、2 成分間の運動性すな

わち硬さが異なる ABA 型トリブロック共重合体である。このような複雑な系では、ひずみ軟化の起源を考える際に、2 成分間の運動性の違いやループブリッジ比などの様々な要素について考えなければならない。それゆえ何がブロック共重合体の伸長粘度に大きく影響与えるのかは未だよく分かっていないのが現状である。

1.4 本研究の目的

メルト状態におけるブロック共重合体の伸長粘度がひずみ軟化を示すという結果はブロック共重合体の特徴であるマイクロ相分離構造に大きく影響を受けていると考えられているが、系の複雑さのためにその他の様々な要因が考えられる。そこで本研究ではより単純な系として、2 成分の Kuhn セグメント長及び、ガラス転移温度がほとんど等しいポリスチレン (PS) とポリ (2-ビニルピリジン) から成るジブロック共重合体であるポリ (スチレン-*block*-2-ビニルピリジン)(PS-P2VP)[11] を用いることにより、特に球状マイクロ相分離構造が伸張粘度に与える影響を調べることを目的とした。

第 2 章

実験

2.1 実験概要

本実験では、PS 及び PS-P2VP に非線形な一軸伸長変形を与えた際にどのような粘度挙動を示すか調べるために、伸張長粘度測定を行った。また、PS 及び PS-P2VP の線形粘弾性を調べるために動的粘弾性測定及びクリープ測定を行った。伸長前後の PS-P2VP 試料のマイクロ相分離構造評価には小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を用いた。

2.2 試料

本研究で対象にしているポリ (スチレン-2-ビニルピリジン) (PS-P2VP) はスチレンと 2-ビニルピリジンからなるブロック共重合体で、2 成分の Kuhn セグメント長及び、ガラス転移温度がほとんど等しく、メルト状態また共通溶媒下における粘弾性特性が似ている [12]。そのため構成するホモポリマーと比較することにより、単純にマイクロ相分離の影響に着目できるため、さまざまな研究が行われてきた [11][13][14]。本研究で実際に行なった次節に説明する各実験では単分散 PS (Tosoh Co.; $M_w = 106$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.05$)、PS-P2VP (Polymer Source; $M_w = 101.0$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.07$, $\phi_{2VP} = 0.092$) をそれぞれ購入し使用した。また PS-P2VP に関しては、体積分率 $\phi_{2VP} = 0.092$ の時、球状マイクロ相分離構造をとることがわかっている [15]。各実験に用いるためにテフロンスペーサー (高さ $h = 2$ mm, 直径 $d = 6$ mm)、アルミスペーサー ($h = 1$ mm, $d = 6$ mm) を用いて、200 °C で 10 分間加熱したのち、15MPa、200 °C で 10 分間プレスし、ディスク状に成形した。

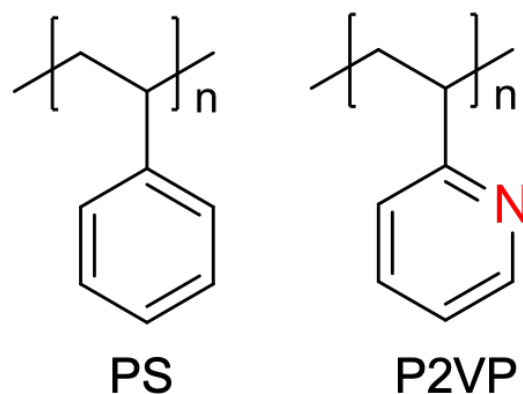


図 2.1 PS と P2VP の構造式

2.3 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定では回転型レオメータ DHR2(TA Instruments) を使用して PS および PS-P2VP の線形粘弾性を測定した。試料は 2.2 節の条件でディスク状 (高さ $h=1$ mm, 直径 $d=6$ mm) に成形した後、 160 °C でメルト状にして治具を満たすようにレオメータ上で押しつけた。治具は直径 8mm の平行プレート、ギャップは 0.46 mm \sim 0.48 mm、ひずみは 1 %、角周波数 ω は $100\sim 0.1$ rad/s、温度は PS(120 °C \sim 200 °C) PS-P2VP(120 °C \sim 230 °C) で低温から高温にかけて、窒素雰囲気下で測定を行なった。

2.4 クリープ測定

クリープ測定では回転型レオメータ BDHR2 (TA Instruments) を使用して PS-P2VP のクリープコンプライアンスを測定した。試料は 2.2 節の条件でディスク状 (高さ $h = 1$ mm, 直径 $d = 6$ mm) に成形した後、 160 °C で 6 時間真空オープン内でアニールし、治具を満たすようにレオメータ上で押しつけた。治具は直径 8 mm の平行プレート、ギャップは 0.46 mm \sim 0.48 mm、温度は 180 °C、窒素雰囲気下、応力は 5 Pa, 7 Pa, 10 Pa、測定時間は 10^3 s および 10^4 s で測定を行なった。

2.5 伸長粘度測定

一般的に伸長粘度測定では、シート状の試料をローラーで巻き取る SER (Sentment Extensional Rheometer) が、回転型レオメータの多くに取り付けられるという観点から用いられることが多いが [16]、本研究では FSR (Filament Stretching Rheometer) を用いて伸長粘度測定を行った。FSR は、試料を上下のプレートに固定し、プレートを上下方向に動かすことにより伸長変形を与える。このため SER における、試料の端が一周してしまうとそれ以上は測定できないといった制約がなく、高ひずみの測定が可能となる。この時、直径変化をレーザーで追うことにより真ひずみを測定し、フィードバックをかけながら測定することによってひずみ速度一定での伸長粘度測定を可能にする。直径変化とヘンキーひずみ ε の関係は以下の様式で与えられる。伸長方向の初期長さおよび伸長後の長さを l_0 、 l 直径を d_0 、 d とするとヘンキーひずみの定義から

$$\varepsilon = \ln(l/l_0) \quad (2.1)$$

また、体積変化しない時

$$\pi d_0^2 l_0 = \pi d^2 l \quad (2.2)$$

式 (2.1)、(2.2) より

$$\varepsilon = -2 \ln(d/d_0) \quad (2.3)$$

具体的には、伸長レオメータ VADER1000 (Versatile Accurate Deformation Extensional Rheometer, Rheo Filament 社) を用いて、さまざまなひずみ速度 ($\dot{\varepsilon} = 0.001 \sim 0.3 s^{-1}$) で PS および PS-P2VP の伸長粘度を測定した。測定温度は、伸長測定がしやすいような温度として PS は 130 °C、PS-P2VP は 200 °C と決定した。治具は直径 6mm。試料は 2.2 節の条件でディスク状 (高さ $h = 2$ mm, 直径 $d = 6$ mm) に成形した後、 160 °C で 6 時間真空オープン内でアニールしたものをを用いた。伸長する前に PS は 180 °C、PS-P2VP は 200 °C でメルト状にした後、少しプレスして治具に試料がくっ付いたところで直径

が3mmになるまでプリストレッチを行なった。その後それぞれの測定温度に設定し、応力が緩和するまで十分時間を待ってから測定を行なった。

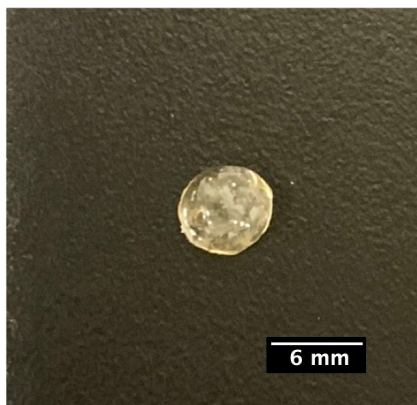


図 2.2 伸長前の試料



図 2.3 PS-P2VP の伸長粘度測定の様子

2.6 SAXS(小角 X 線散乱)

小角 X 線散乱 (SAXS) 測定は、名大工学部 8 号館超強力 X 線回折実験室にて Rigaku NANO-Viewer を用いて伸長前及び伸長後の PS-P2VP に対してマイクロ相分離構造を評価するために行った。伸長後の試料は伸長後すぐにシャフトを開けて取り出し室温にすることによって急冷した。ビーム波長は 1.5418\AA 、サンプル-検出器間キョリは 760mm、ビーム径は 0.3mm、ビームストップ径は 2mm、温度は室温で行われた。

第3章

結果・考察

3.1 動的粘弾性測定

PS および PS-P2VP の動的粘弾性測定で得られた G' と G'' のデータに温度時間換算則 [17] を適応し、作成したマスターカーブ及びシフトファクターを図 3.1 および図 3.2 に示す。基準温度 T_r は 200 °C とした。なおマスターカーブを作成する際に、横シフト因子 a_T は $\tan\delta$ を用いて決定し、縦シフト因子 b_T は $b_T = \frac{T}{T_r}$ とした。

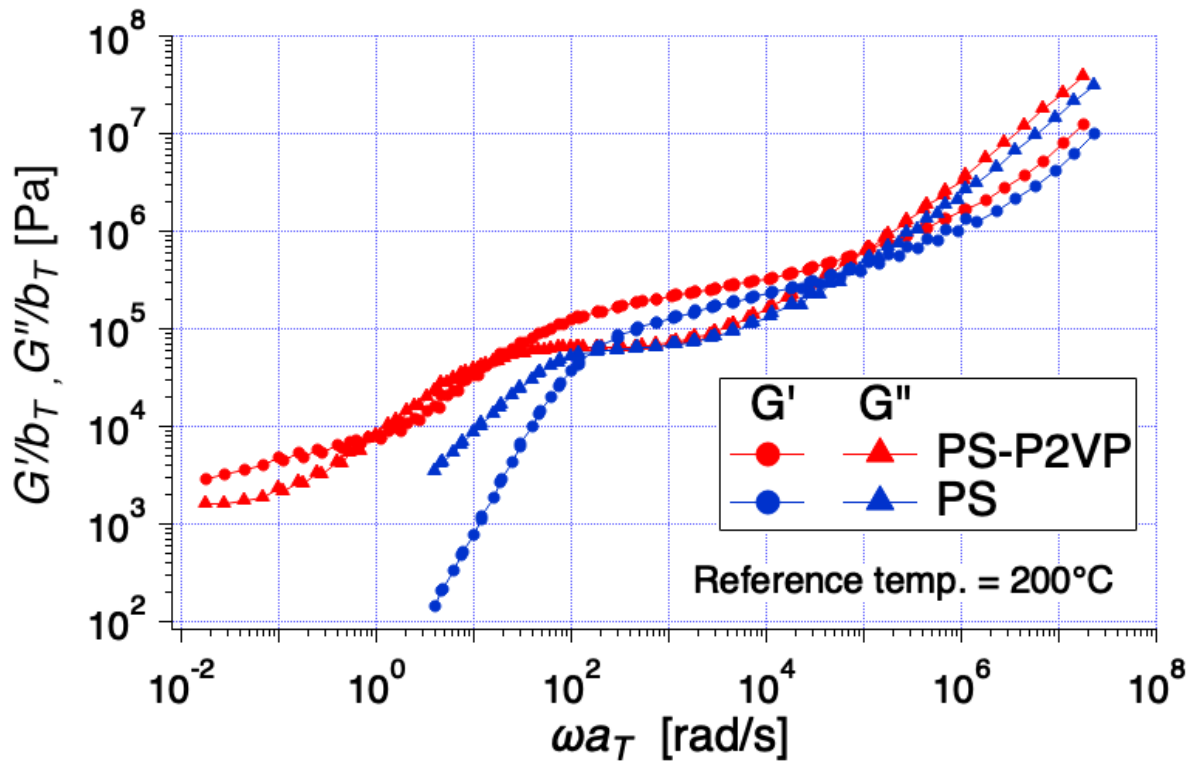


図 3.1 PS,PS-P2VP の G' と G'' のマスターカーブ

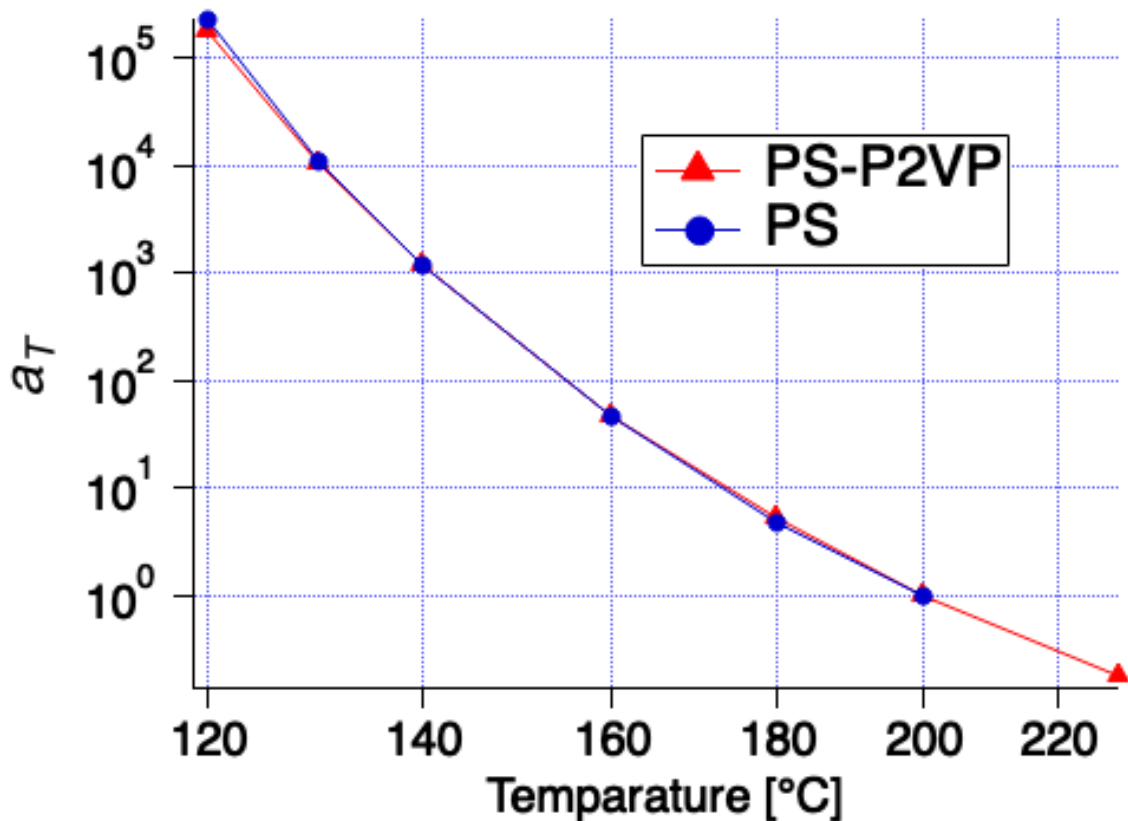


図 3.2 PS,PS-P2VP のシフトファクター

図 3.1 において PS では、 $G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega^1$ の依存性で弾性率が低 ω に向かって下がっていく終端緩和挙動が見られるのに対し、PS-P2VP では終端緩和挙動が見られず第二平坦部があることがわかる。これは PS-P2VP では、先行研究で言われているように、高分子の絡み合い緩和とは別に PS には見られないマイクロ相分離構造由来の長時間緩和成分があることによるものだと考えられる [18]。PS に関しては終端領域の補助線の交点から 130 °C における終端粘弾性緩和時間 $\tau = 107\text{s}$ と導出できたが、PS-P2VP では終端領域まで見られなかったため、クリープ測定 (3.2 節) から終端領域を補うことにより、終端粘弾性緩和時間を導出した。

3.2 クリープ実験

PS-P2VP のクリープ測定では応力を 5Pa、7Pa、10Pa でそれぞれ測定し線形性を確認したが、そのうち 5Pa の測定結果を図 3.3 に示す。

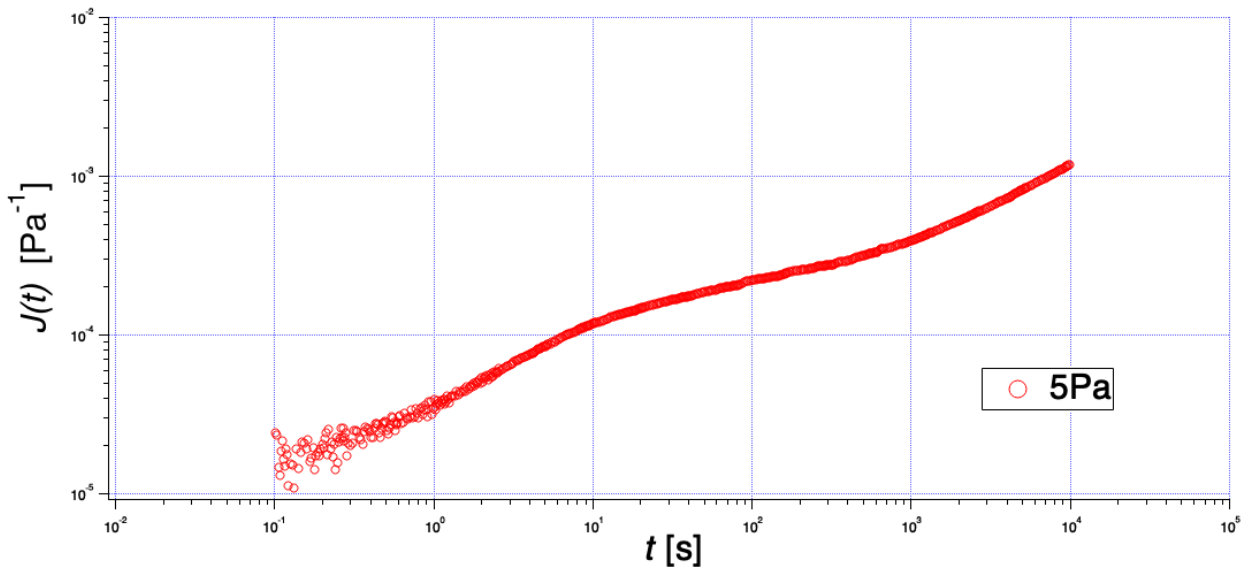


図 3.3 PS-P2VP のクリープコンプライアンス (180 °C)

ここで図 3.1 における PS-P2VP の終端領域のデータを補足するために図 3.3 のクリープデータを複素弾性率に変換し重ねたものを図 3.4 に示す。ここで時間温度換算のシフト量は 3.1 節と同じ値を用い、またクリープ測定データから複素弾性率への変換は以下の関係式 [19] を元に行った。

$$\begin{aligned} \frac{i\omega}{G^*(\omega)} = & i\omega J(0) + (1 - e^{-i\omega t_1}) \frac{[J_1 - J(0)]}{t_1} + \frac{e^{-i\omega t_N}}{\eta} \\ & + \sum_{k=2}^N \left(\frac{J_k - J_{k-1}}{t_k - t_{k-1}} \right) (e^{-i\omega t_{k-1}} - e^{-i\omega t_k}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

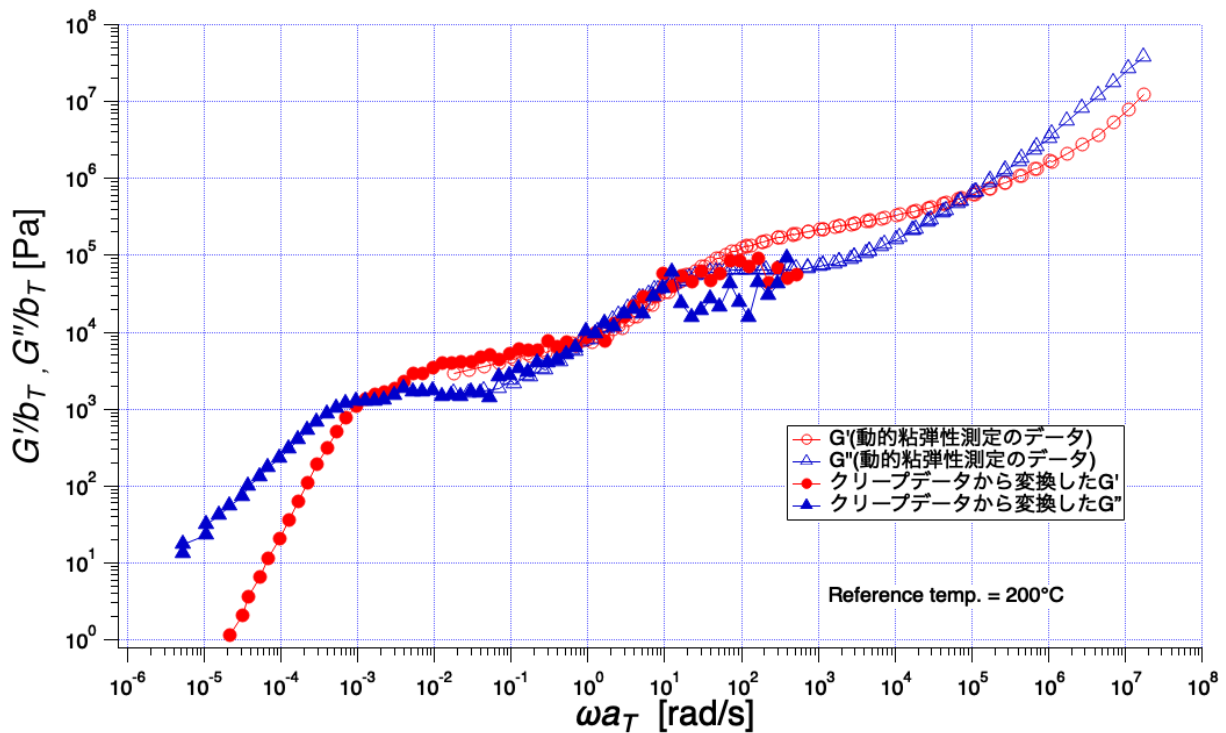


図 3.4 PS-P2VP の動的粘弾性測定データとクリープ測定から変換したデータを重ねたもの

図 3.4 では、クリープ測定における短時間側のデータのぶれによって変換の高周波側がぶれているが、低周波側では動的粘弾性測定の結果とある程度一致していることが確認できる。また、終端領域における G' 、 G'' の交点から 200 °Cにおける PS-P2VP の終端粘弾性緩和時間 $\tau = 1.42 \times 10^3$ s と決定できた。

3.3 伸長粘度測定

PS および PS-P2VP の伸長粘度測定で得られた粘度成長曲線と線形粘弾性測定から得られた LVE envelop を合わせて以下の図 3.5 に示す。図 3.5 の伸長粘度測定データのデータにはスムージングをし、ひずみ速度が一定で測定できている領域のみ採用した。測定誤差及び再現性については付録にて詳しく解説する。また、Weissenberg 数 $Wi (= \dot{\epsilon} \times \tau_d)$ に対して規格化定常粘度をプロットしたものを以下の図 3.6 に示す。ここで Wi 数に関しては、PS,PS-P2VP いずれも終端粘弾性緩和時間を用いた。

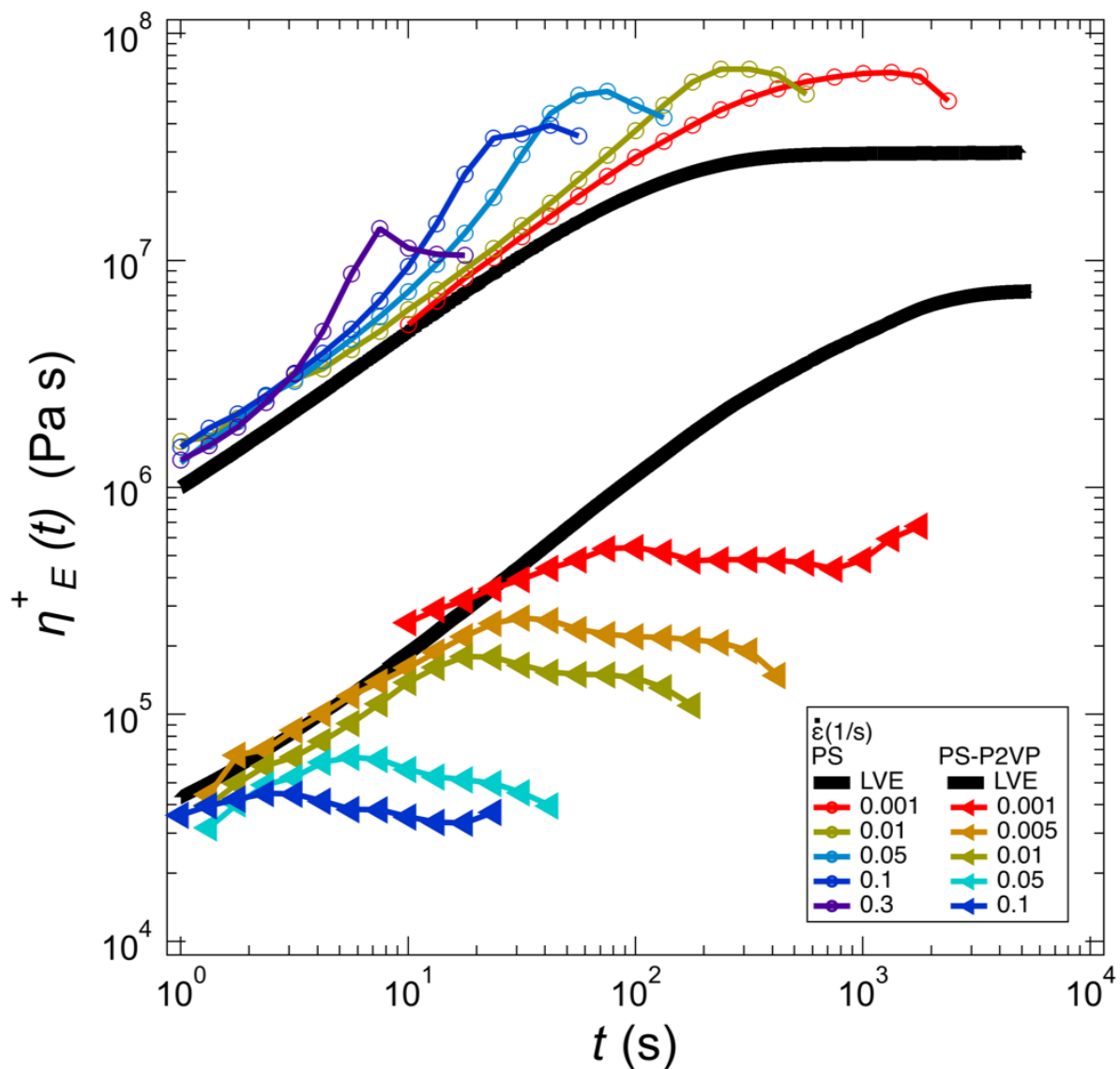


図 3.5 PS,PS-P2VP の粘度成長曲線

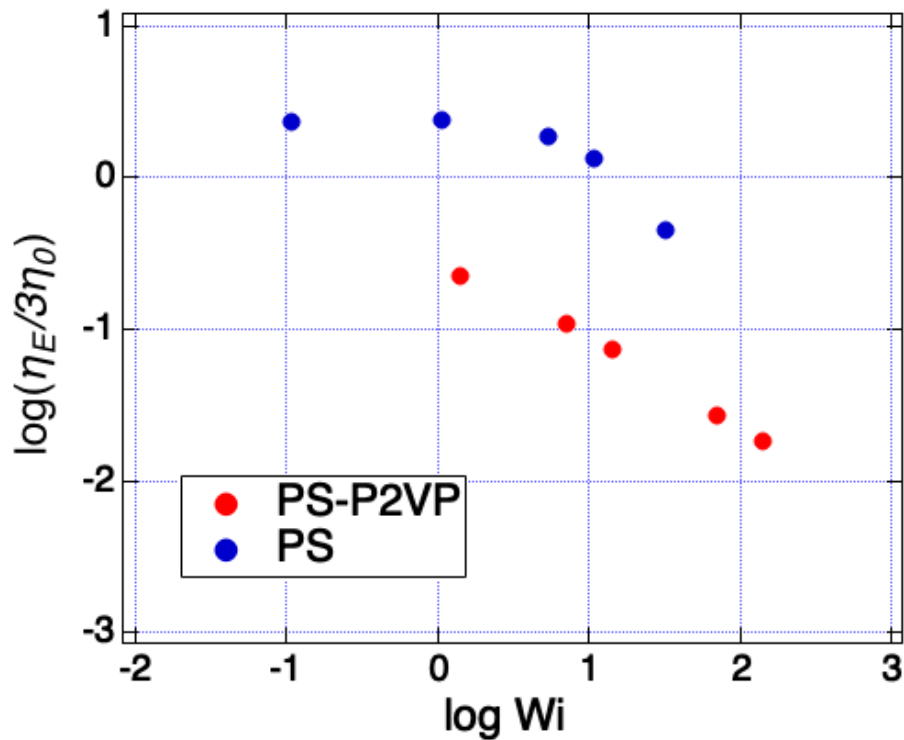


図 3.6 weissenberg 数 対 規格化定常伸長粘度

図 3.5、3.6 より PS の伸長粘度に関しては、伸長変形が進むにつれ LVE envelop から立ち上がり、最終的に Wi 数が 1 に近いような領域では LVE envelop の $3\eta_0$ よりも粘度が上がり弱いひずみ硬化が確認できる。また Wi 数が特に大きいような領域ではひずみ速度をあげるにつれて定常粘度が下がっていることが分かる。これは線状単分散 PS メルトにみられる挙動であり、速い伸長流動下において分子が配向し kuhn セグメントの摩擦係数が減少したによる影響であると言われている [20][21]。これに対して、PS-P2VP では、伸長が進むにつれ粘度が LVE envelop から立ち上がるようなことはなく、歪みがおおよそ 2 を超えたあたりから定常値になっていることが分かる。また、ひずみ速度をあげるにつれて定常粘度が低下しており PS-P2VP は強いひずみ軟化を示していることが確認された。

3.4 SAXS(小角 X 線散乱)

まず SAXS で得られた PS-P2VP の散乱像の結果を図 3.7～図 3.10 に示す。

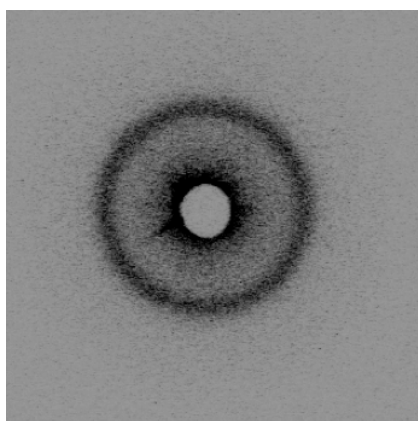


図 3.7 伸長前

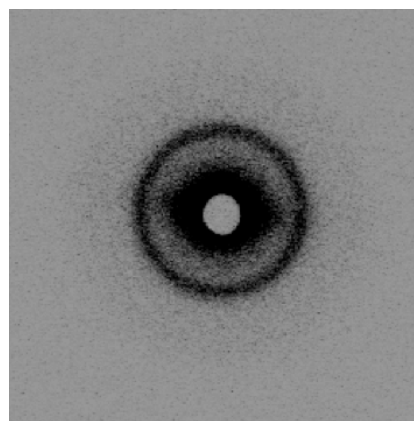
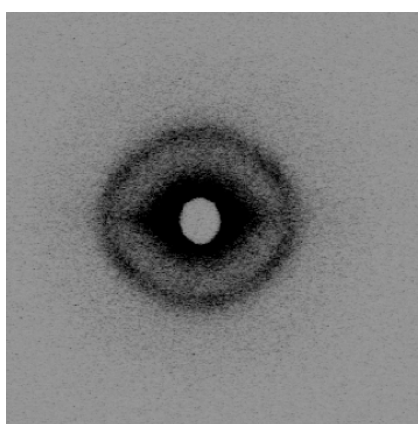
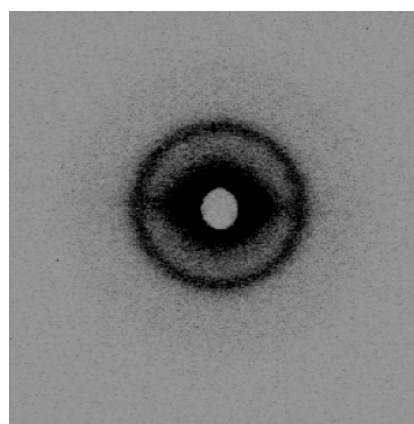
図 3.8 伸長後 (ひずみ速度 = 0.005 s^{-1})図 3.9 伸長後 (ひずみ速度 = 0.01 s^{-1})図 3.10 伸長後 (ひずみ速度 = 0.05 s^{-1})

図 3.7～図 3.10 について、延伸方向は上下方向であり、また倍率はそれぞれことなる。全ての散乱象において一次ピークがはっきりと確認できることから伸長前後で PS-P2VP はマイクロ相分離構造を形成していることが確認できる。また伸長前の散乱像と比較して伸長後の散乱像には異方性があるようにみられるが、低角側では、伸長後試料がビームサイズと同等の仕様のためにビームストップからダイレクトビームが漏れ出ていることから、評価することは出来ないと考えられる。そのため今回は一次ピークの散乱ベクトル q 値についてのみ評価する。ここで図 3.7～図 3.10 に関して、円環平均によって次元化したものを次の図 3.11 に示す。

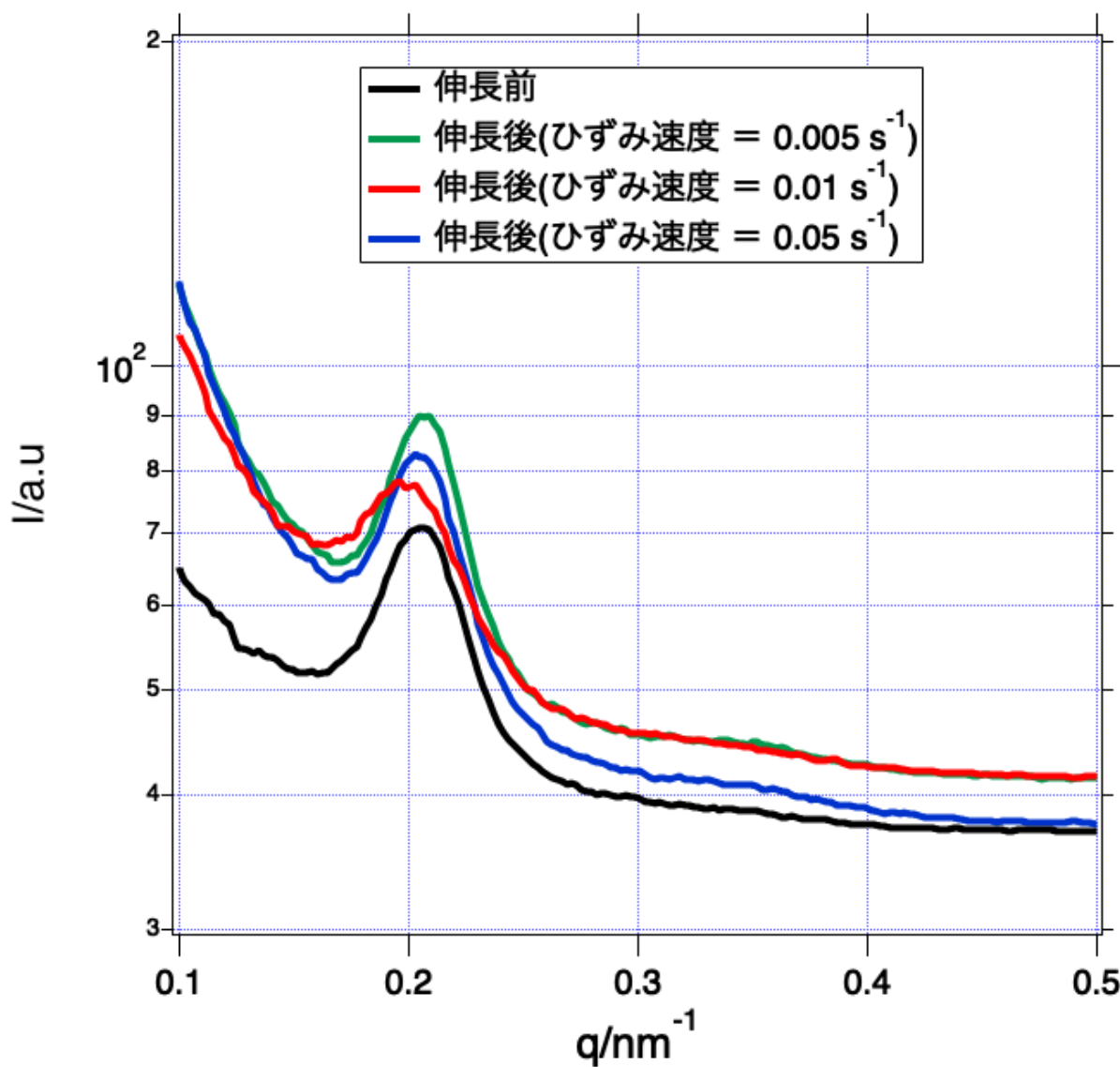


図 3.11 PS-P2VP の散乱強度

図 3.11 より、伸長前後及びひずみ速度の違いは一次ピークの q 値にほとんど現れず、球状ドメイン間隔に大きな違いは無いということが分かった。また伸長前サンプルの一次ピーク位置から球状ドメイン間隔は $D = \frac{2\pi}{q^*} = \frac{2\pi}{2.05} = 31 \text{ nm}$ 程度であることが確認できた。

3.5 考察

伸長粘度測定の結果から、2成分の Kuhn セグメント長及び、ガラス転移温度がほとんど等しい、すなわち硬さが等しいようなブロック共重合体である PS-P2VP でも先行研究 [6][7][8] 同様にひずみ軟化することが分かった。この結果からひずみ軟化の原因として、2成分間の硬さの違いから予想される、粘度の低い相が集中的に変形されるといったような原因とは別に、マイクロ相分離構造をとっていることが伸長粘度にとっても大きな影響を与え、ひずみ軟化の原因となっていると言える。また SAXS の結果から、速い伸長流動下でも相分離をしており球状ドメインが伸長前と同じような間隔を維持しているということが分かった。この結果から伸長変形中でもある程度球状ドメインの形を維持しながら、球状ドメインごと流動しているような描像が考えられる。この場合、球状ドメイン周りの変形場の流れは、ポリマーに粒子などが分散した系であるポリマーコンポジット系とある程度比較できると考える。ポリマーコンポジットの伸長粘度に関する先行研究 [9][10] では、今回実験で得られた PS-P2VP の粘度成長曲線と同じようにひずみ軟化することが知られており、その原因は固体粒子を入れことにより変形場が乱れ、固体粒子周りでせん断流れが発生することによってひずみ軟化が起きるといわれている。これをふまえると PS-P2VP では、伸長変形を加えた際に、球状マイクロ相分離構造を有することによって変形が不均一となり、特に球状ドメイン周りの変形場が乱れたことによってひずみ軟化したと考えられる。

第4章

結論

本研究では、球状マイクロ相分離構造を有するブロック共重合体 PS-P2VP の伸張粘度測定及び SAXS 測定からマイクロ相分離構造が伸長粘度に与える影響を調べた。測定の結果 PS-P2VP は強いひずみ軟化を示し、また伸長前後でマイクロ相分離構造は形成されていることが分かった。このブロック共重合体構成する2成分間の運動性が同じでもひずみ軟化するという結果は、マイクロ相分離構造が伸長粘度に大きな影響を与えるということを示唆している。

第 A 章

付録

A.1 動的粘弾性測定

測定精度の良さから基本的な粘弾性測定としてよく用いられる動的粘弾性測定について説明する。動的粘弾性測定では微小なひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$ を与える。この時、弾性体では $\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega t$ 、粘性体では $\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \frac{\pi}{2})$ となるのに対し、粘弾性体では位相が δ 進んだ進んだ応答が生じ、展開すると以下のようなになる。

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_1 \cos(\omega t) - \sigma_2 \sin(\omega t)\end{aligned}\tag{A.1}$$

この式 A.1 の第 1 項は弾性的性質、第 2 項は粘性的性質を示しており、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' として以下のように定義される。

$$\begin{aligned}G'(\omega) &= \sigma_1 / \gamma_0 \\ G''(\omega) &= \sigma_2 / \gamma_0\end{aligned}\tag{A.2}$$

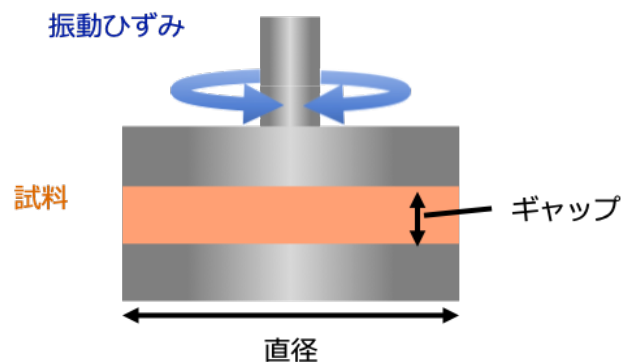


図 A.1 動的粘弾性測定の様式図

A.2 線形粘弾性

線形性が成り立つような微小変形を加えた際の粘弾性関数には、様々な関係が成立する。ここでは、動的粘弾性測定から得られた $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ の値から粘度成長曲線に変換する原理を示す。時刻 0 に置いて微小な階段型ひずみ γ を加えた際の応力 $\sigma(t)$ をひずみ γ で割ったものを、線形緩和弾性率といい、以下のように定義される。

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad (\text{A.3})$$

ここで、線形領域における任意のひずみ速度を $\dot{\gamma}$ とすると重ね合わせの原理より $\sigma(t)$ は以下のように表される。

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-s)\dot{\gamma}(s)ds \quad (\text{A.4})$$

ここで、式 A.4 に $\gamma(t)=\gamma_0\cos(\omega t)$ を代入し、式 (A.2) と比較すると、以下の関係が得られる。

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(s) \sin(\omega t) ds \\ G''(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega t) ds \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

よって、これらをフーリエ変換することによって以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} G(t) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{G'(\omega)}{\omega} \sin(\omega t) d\omega \\ G(t) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{G''(\omega)}{\omega} \cos(\omega t) d\omega \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

よって動的粘弾性測定から得られた $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ の値から $G(t)$ に変換することができ、粘度成長曲線は次のようにして求められる。

$$\eta_o(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\gamma}} = \int_0^t G(s) ds \quad (\text{A.7})$$

A.3 VADER を使った伸長粘度測定の誤差及び再現性

伸長粘度測定の再現性を確認するために、本研究で用いた PS のアニール (真空オーブン内 160 °C で 6 時間程度) した試料としていない試料について同じひずみ速度

($\dot{\epsilon} = 0.001\text{s}^{-1}$)、同じ温度 ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$) で数回測定したデータを以下の図 A.2 に示す。このひずみ速度と測定温度においてワイゼンベルグ数は、 $Wi = 0.107$ である。図中の色の違いは測定日の違いであり、また測定データにはスムージングをかけている。図 A.2 を見ると同じ測定日についてはある程度再現性がとれているが、同条件の測定日違いで比較すると再現性が悪いことがわかる。しかし、この実験において測定日の依存性として考えられるような要素は特には無いはずなので、微妙な試料の形の違いなどの何らかの影響によって粘度の値にずれが生じたと考えられる。また、アニールした試料としていない試料について比較すると、全体的にアニールした試料の方が伸長粘度に関してより小さい値をとっていることも確認できる。本研究で用いた PS の $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ における緩和時間は 107s 程度であるが、伸長粘度測定をする前に、試料をセットしてからプリストレッチをする際に、 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 30 分ほどかけてメルト状にしているため応力は十分に緩和していると考えられる。そのためアニール処理の本来の効果というより、真空状態でアニールすることによって試料内の細かな気泡が取り除かれたことによる影響が効いていると考えられる。

次に 3.3 節の図 3.5 に示した PS-P2VP の粘度成長曲線のスムージングをかける前のデータを以下の図 A.3 に示す。図 A.3 より伸長粘度測定をする上である程度値にぶれが生じてしまうことがわかるが、ひずみ速度依存性は明らかであると言える。

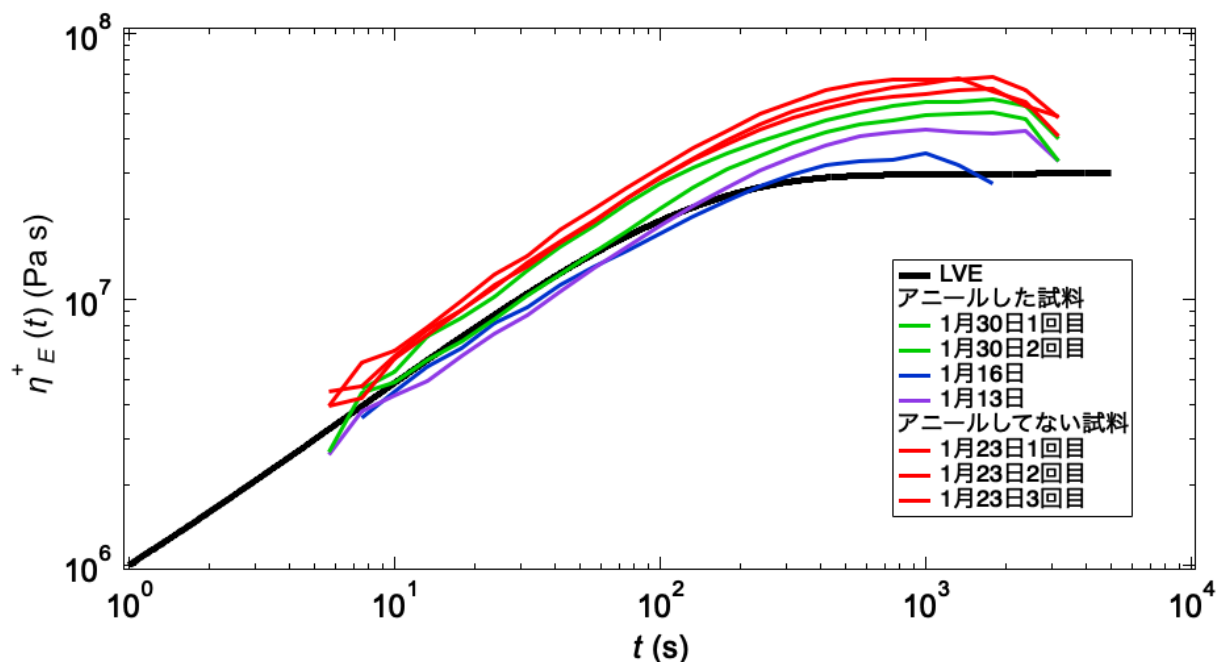


図 A.2 PS の粘度成長曲線 (ひずみ速度は全て 0.001 s^{-1})

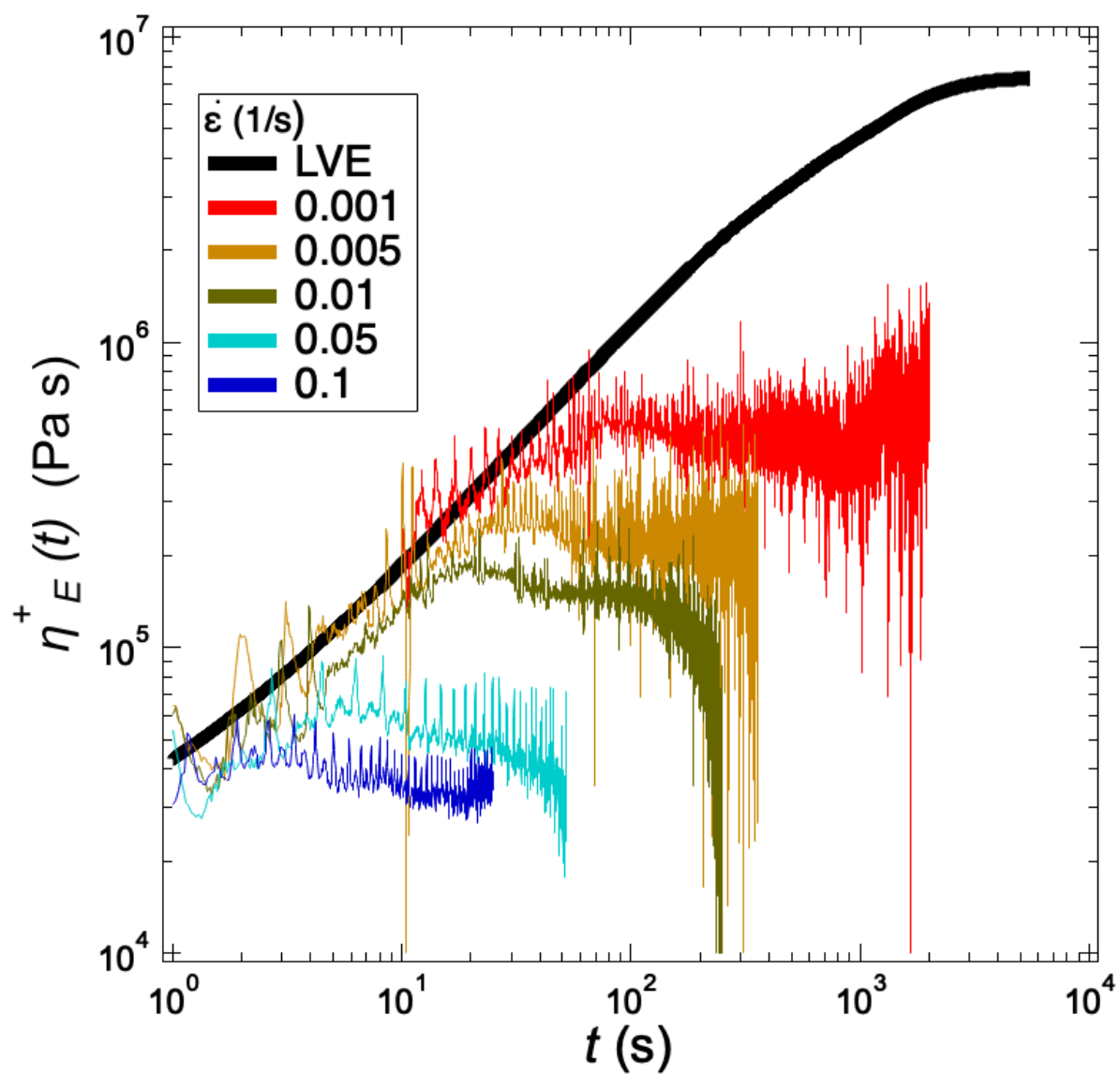


図 A.3 PS-P2VP の粘度成長曲線 (間引きしていないデータ)

謝辞

本卒業論文を執筆するにあたって、お世話になった方々に向けてこの場を借りて深くお礼申し上げます。増淵雄一教授には、素晴らしい研究環境を用意して頂き、また学会発表の機会を設けて頂きました。さらには、研究の内容に関することから、進路に関することまで親身になって相談に乗ってくださりました。心から感謝申し上げます。畝山多加志准教授には、研究の内容に関する知識だけでなく幅広い範囲の豊富な知識をご教示いただきました。心から感謝申し上げます。土肥侑也助教には、研究テーマ決めの段階から実験装置の取り扱い、研究内容についての相談など、大変多くの時間を割いてサポートして頂きました。心から感謝申し上げます。石田崇人研究員には、気軽に接していただき、出張手続きなどの研究生活を様々な面で支えて頂きました。超強力 X 線回折施設 日影達夫様には、SAXS 実験において大変お世話になりました。心から感謝申し上げます。

先輩方には、研究内容から研究生活まで様々な面でご支援頂きました。心から感謝申し上げます。同期には、日頃の何気ない会話などで精神的に支えて頂きました。心から感謝申し上げます。

最後に、日頃から学生生活を支えて頂いた家族と友人に深くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] Ludwik Leibler. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules*, Vol. 13, No. 6, pp. 1602–1617, 1980.
- [2] Frank S. Bates and Glenn H. Fredrickson. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 41, No. 1, pp. 525–557, 1990.
- [3] Kiyohito Koyama. Study on Polymer Melt Rheology Control and Polymer Processability. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol. 34, No. 5, pp. 267–274, 2006.
- [4] Jens Kromann Nielsen, Henrik Koblitz Rasmussen, Ole Hassager, and Gareth H. McKinley. Elongational viscosity of monodisperse and bidisperse polystyrene melts. *Journal of Rheology*, Vol. 50, No. 4, pp. 453–476, 2006.
- [5] Anders Bach, Kristoffer Almdal, Henrik Koblitz Rasmussen, and Ole Hassager. Elongational Viscosity of Narrow Molar Mass Distribution Polystyrene. *Macromolecules*, Vol. 36, No. 14, pp. 5174–5179, 2003.
- [6] Tatsuhiko Takahashi, Jun-Ichi Takimoto, and Kiyohito Koyama. Elongational viscosities of random and block copolymer melts. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, No. 9, pp. 1765–1774, 1998.
- [7] Tatsuhiko Takahashi, Jun-ichi Takimoto, and Kiyohito Koyama. Uniaxial Elongational Viscosity of Poly (styrene-Block-Butadiene-Block-Styrene) Melts. *Materials Science Research International*, Vol. 47, No. 2, pp. 97–102, 1998.
- [8] Tarek Kollmetz, Prokopios Georgopoulos, and Ulrich A. Handge. Rheology in shear and elongation and dielectric spectroscopy of polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) diblock copolymers. *Polymer*, Vol. 129, pp. 68–82, 2017.
- [9] Masaki Kakuda, Tatsuhiko Takahashi, and Kiyohito Koyama. Elongational Viscosity of Polymer Composite Including Hydrophilic or Hydrophobic Silica Nano-Particles. *日本レオロジー学会誌*, Vol. 34, No. 3, pp. 181–184, 2006.
- [10] Tatsuhiko Takahashi, Hirokazu Nakajima, Yuichi Masubuchi, Jun-ichi Takimoto, and Kiyohito Koyama. Strain-hardening Property and Internal Deformation of Polymer Composite Melts under Uniaxial Elongation. *繊維学会誌*, Vol. 54, No. 10, pp. 538–543, 1998.
- [11] Long Fang, Yoshiaki Takahashi, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita. Molecular weight dependence of viscoelastic properties for symmetric poly(styrene- b -2-vinylpyridine)s in the nanophase separated molten states. *Macromolecules*, Vol. 46, No. 17, pp. 7097–7105, 2013.
- [12] Yoshiaki Takahashi, Nobuo Ochiai, Yushu Matsushita, and Ichiro Noda. Viscoelastic Properties of Poly(2-vinylpyridine) in Bulk and Solution. *Polymer Journal*, Vol. 28, No. 12, pp. 1065–1070,

- 1996.
- [13] Yoshiaki Takahashi, Long Fang, Atsushi Takano, Naoya Torikai, and Yushu Matsushita. Viscoelastic Properties of Low Molecular Weight Symmetric Poly(styrene-*b*-2-vinylpyridine)s in the Ordered and Disordered States under Steady Shear Flow. *日本レオロジー学会誌*, Vol. 41, No. 2, pp. 83–91, 2013.
- [14] Long Fang, Yoshiaki Takahashi, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita. A Separation Method of Responses from Large Scale Motions and Chain Relaxations for Viscoelastic Properties of Symmetric Poly(styrene-*b*-2-vinylpyridine)s in the Ordered State. *Nihon Reorogi Gakkaishi*, Vol. 41, No. 2, pp. 93–99, 2013.
- [15] Yushu Matsushita. Studies on equilibrium structures of complex polymers in condensed systems. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 38, No. 12, pp. 1645–1655, 2000.
- [16] 高橋雅興. 初学者のための実用レオロジー 第2回 高分子の伸長流動挙動. *日本レオロジー学会誌*, Vol. 49, No. 1, pp. 41–48, 2021.
- [17] Malcolm L. Williams, Robert F. Landel, and John D. Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 77, No. 14, pp. 3701–3707, 1955.
- [18] Takeo Araki, Mitsuhiro Shibayama, and Qui Tran-Cong. *Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials*. CRC Press, 1998.
- [19] R. M. L. Evans, Manlio Tassieri, Dietmar Auhl, and Thomas A. Waigh. Direct conversion of rheological compliance measurements into storage and loss moduli. *Physical Review E*, Vol. 80, No. 1, p. 012501, 2009.
- [20] Takatoshi Yaoita, Takeharu Isaki, Yuichi Masubuchi, Hiroshi Watanabe, Giovanni Ianniruberto, and Giuseppe Marrucci. Primitive Chain Network Simulation of Elongational Flows of Entangled Linear Chains: Stretch/Orientation-induced Reduction of Monomeric Friction. *Macromolecules*, Vol. 45, No. 6, pp. 2773–2782, 2012.
- [21] Giovanni Ianniruberto, Giuseppe Marrucci, and Yuichi Masubuchi. Melts of Linear Polymers in Fast Flows. *Macromolecules*, Vol. 53, No. 13, pp. 5023–5033, 2020.