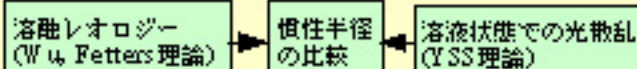


# PEOマクロモノマーの溶融線形粘弾性挙動

山形大学・工 ○黒瀬隆、板垣純平、川口正剛、滝本淳一、小山清人

## 1 目的 PEOマクロモノマーの溶融状態での屈曲性を調べる。



## 2 レオロジー測定

回転型レオメーター: ARES (レオメトリクス・サイエンティフィック・ジャパン (株))

測定温度範囲: 70℃~170℃  
周波数範囲: 0.01~100 rad/s  
測定治具: 平行円盤 (直径8 mm)  
測定雰囲気: 真空ガス



## 3 試料作製

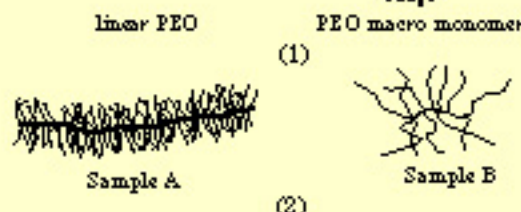
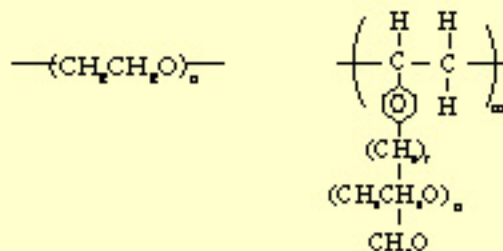
プレス機 (東洋精機製作所(株))  
成形温度 100℃  
試料形状 ディスク状 (直径8mm)



## 4 試料 Table 1. Mw, Mw of branchchain, Mw/Mn of Samples

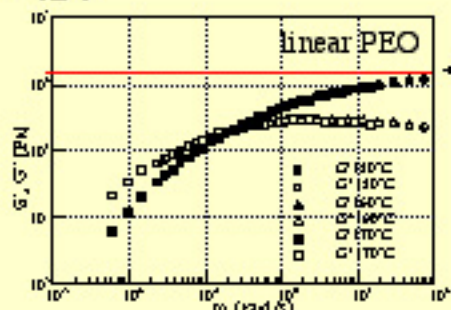
Sample name	Mw	Mw of Br*1	No. of Br*2	Mw/Mn
Linear PEO	$4.0 \times 10^6$	—	—	—
Sample A	$19.1 \times 10^6$	2,000	9,600	1.25
Sample B-1	$12.2 \times 10^6$	20,000	600	2.31
Sample B-2	$2.56 \times 10^6$	20,000	130	1.51

\*1 = Mw of Branch, \*2 = Number of Branch



(1) Molecular structures of linear PEO and PEO macro monomer  
(2) Schematic structure of PEO macro monomer (sample A and B)

## 5 結果

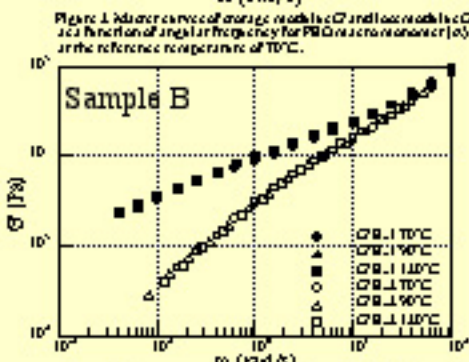
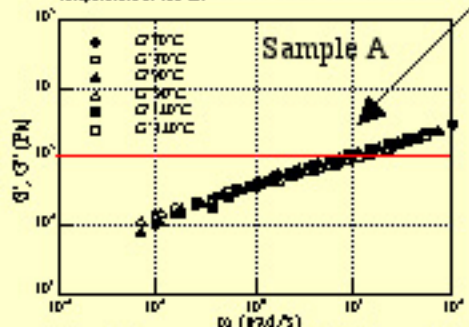


## 6 考察

Fig.1より平行弾性率  $G'_e = 2 \times 10^8$  [Pa], 絡み合い点間分子量  $M_e = 2,200$

Sample Aでは、側鎖同士の絡み合いは無い

Fig.2より  $G'_e(10[\text{rad/s}]) = 10^8$  [Pa],  $M_e = \text{約} 300$  万



WuとFettersらによって提案されている  $M_e$  と慣性半径  $R_g$  の関係式から、Sample Aの融液中での慣性半径  $R_g$  を見知る。

Wu  
特性比  $C_\infty$  と絡み合い点間の主鎖原子数  $N_e$  の関係は

$$N_e = 3C_\infty^2$$

$N_e = \text{約} 2,700$  なので、 $C_\infty = \text{約} 30$  となる。  
慣性半径は、重合度  $n = 8,400$ 、C-C結合距離  $b = 0.15$  nmとすると

$$6 \langle R_g^2 \rangle = C_\infty n b^2$$

より、 $R_g(\text{Wu}) \sim 30$  nmとなる。  
ちなみに  $C_\infty(\text{PE}) = \text{約} 7$ 、 $C_\infty(\text{PS}) = \text{約} 10$  なので、非常に剛直。

$$R_g(\text{Wu}) \sim 30 \text{ nm}$$

$$R_g(\text{Fetters}) \sim 50 \text{ nm}$$

Fetters  
packing length  $P$  と  $G'_e$  の間には

$$P^3 = (4/5) B^* k_B T / G'_e$$

$B$  は定数 (今回は  $B = 0.054$  を用いる)、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度 ( $T = 343$  [K]) である。平衡弾性率  $G'_e$  を  $10^8$  [Pa] とすると、 $P \sim 2.2$  nm となる。  
慣性半径は、分子量 ( $M = 19.1 \times 10^6$  [kg/mol])、密度  $\rho = 1064$  [kg/m<sup>3</sup>]、 $N_A$  はアボガドロ数とすると

$$6 \langle R_g^2 \rangle = M / \rho P N_A$$

より、 $R_g(\text{Fetters}) \sim 50$  nmとなる。

光散乱  $\sim 130$  nm  
(主鎖間の排除体積効果を補正した値)

溶液中では、側鎖間の排除体積効果により剛直性が増し、 $R_g(\text{solution})$  が大きくなっているのでは?

Fig.3の10[rad/s]より低周波側は、主に主鎖の緩和と考えられる。