

高分子混合系における秩序形成過程

東工大 野瀬卓平

I. 序——高分子系の特徴——

高分子混合系において秩序形成過程の研究対象となる相転移には、濃度を秩序パラメータとした液-液相分離と結晶化を伴う固-液相分離がある。結晶化に関する研究においても、高分子-高分子混合物における、液-液相分離と結晶化との結合¹など新しい展開もあるが、一般性のある問題として取扱われるに至っていない。ここでは、他の分野と関連の深い液-液相分離に限って述べる。

対象となりうる系は次の4つに分けられるだろう。

- (A-i) 高分子溶液 (高分子/低分子)
- (A-ii) 高分子2成分混合系 (高分子/高分子)
- (A-iii) 高分子3成分混合系 (高分子/高分子/低分子)
- (A-iv) ブロック・グラフト共重合体

それぞれの系の特徴を挙げると、(A-i)では、臨界濃度 ϕ_c は、高分子鎖が重なり始める濃度と対応し高分子の重合度の $-1/2$ 乗に比例し、相図は大きな非対称を示す。

(A-ii)では、重合度が同じである高分子の組合せにおいて、相図は対称($\phi_c \sim 1/2$)に近く、下限臨界温度をもつ例が多い。(A-iii)では、高分子の重合度が同じときは、臨界濃度は、高分子-高分子の組成比は $1/2$ に近く、全高分子濃度は非常に低い。(A-iv)の相分離構造は、その鎖長と組成に特徴的な種々の液晶状の規則的ミクロ構造を示す。

秩序形成過程の問題に現れる高分子系の特徴を考えると、実験研究上(あるいは、液-液相分離系の単なる一つの例として選ばれたとき)の特徴としては、

- (B-i) 初期過程が観測しやすい
- (B-ii) 臨界点から離れた濃度・温度(off-critical)領域での観測が容易
- (B-iii) 分子量を変えることにより2相不安定領域の相図上での位置を変えることが容易
- (B-iv) ゆらぎのサイズが大きい

などがある。

(B-i)、(B-ii)は、高分子液体は低分子物質の液体にくらべ粘度が非常に高く相分離速度が遅いことによる。また、(B-iii)の特徴により分子量の調節により都合のよい実験温度を選択することができる。(B-iv)の特徴は光を用いた相分離の観測(光散乱、光学顕微鏡)を可能にしている。

一方、高分子系としてのより本質的な特徴と興味の対象となる問題として、

- (C-i) 物質(系)を特徴づける量の分子量依存性
- (C-ii) 易動度(Onsager係数)の波数依存性
- (C-iii) 熱力学的項の高分子性
- (C-iv) 臨界領域が狭い
- (C-v) 多分子性
- (C-vi) ミクロ相分離の存在
- (C-vii) 流体と固体との中間的性質を示す(ガラス転移等の影響)

などが考えられる。

高分子物質は、原子が一次的に共有結合で結ばれた線状の分子性物質であることから他の物質にはみられない特徴をもっている。その一つは種々の性質が分子の長さに依存して変化し、分子の長さ、あるいは大きさ（回転半径 R_g ）を一つの変数としてその挙動を観ることができるということである。これが (C-i) である。また、高分子は液体状態では決った形をもっているのではなく統計的に多くの形態をとりうるということも重要な特徴である。このことは動的には $q R_g > 1$ 領域 (q : 波数) における易動度に q -依存性をもたらす (C-ii)、静的には濃度勾配があるときの分子の化学ポテンシャルに高分子性をあたえる (C-iii)。臨界点付近での臨界異常を示す領域は分子量が高くなるほど狭くなり特に高分子/高分子系では臨界点付近でも平均場理論が成立すると考えられている (C-iv)。² また、(C-vi) は、合成高分子ではさけられない問題であると同時に分子量分別効果などの興味ある問題を含んでいる。(C-vi) では、2つの相を形成していくそれぞれの部分鎖が連結しているという制限下での分解であり、特殊な挙動が期待される。(C-vii) は、高分子系は、液体系とはいっても高粘性であるため流体力学的相互作用の重要度が低分子流体系ほどではないかもしれないこと、また、ガラス転移付近になると歪みや共存組成の非平衡性などが問題となるであろうこと、を提起している。

II. 高分子系の液-液相分離の動力学に関する研究

上に挙げた種々の事柄は机上で考えたものである。手がけられた問題は少なく、これからの研究に待つところが多い。以下にこれまでになされた高分子系に対する研究を概観する。

まず理論的な研究については、van Aarsten³ が Cahn-Hilliard の線型理論における増幅因子 $R(q)$ の表式

$$R(q) = -Mq^2 \left(c \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right) + 2Kq^2 \quad (1)$$

における K を Debye の相関長で評価し、自由エネルギー密度 f を Flory-Huggins 型のそれでは表わして、はじめて高分子溶液についての実験結果を解析した。ここに M は易動度、 ϕ は体積分率である。その後、 K の再評価がなされ、また高分子/高分子 (高分子ブレンド) 系に対する K の表式も得られた。⁴ Cahn-Hilliard 理論の枠組の中で de Gennes⁵ Pincus⁶ は“管模型”を用いて鎖状分子の拡散挙動の評価を行ない、高分子ブレンドの $q R_g > 1$ 領域における M の q -依存性を導いた。Binder⁷ は、これにランダム力の項を加えて、より詳しい考察を加えている。また、高分子ブレンド系ではゆらぎの効果は無視されるとの理論的考察も Binder⁸ によってなされている。最近、Ronca と Russell⁹ は、 K に対する高分子鎖のコンフィギュレーションの効果論じ、 K の再評価を提案している。

一方、高分子系についての実験研究を表 1 に示した。測定方法としては主に光散乱 (LS) が用いられ、多くは Cahn-Hilliard の線型理論による解析あるいはその検討がなされている。また、後期過程でのクラスターサイズの時間発展についてもいくつかの報告がみられる。後期過程のスケール則の検討は、Hashimoto ら (PS/PVME 系)、Nose ら (PS/PMPs 系、PS/P2ClS 系) により行なわれつつある。このように、実験的には高分子系では、先述 B 項の特徴が現われる研究が進められているが、まだ、C 項のようにより高分子らしい問題についてはまだ手が付けられていない。理論においては扱われている $q R_g > 1$ 領域の挙動 (C-ii) についての実験研究は全く行なわれていない。そのためには高分子量の試料を用い、かつ (または) q -領域の大きい実験が必要であり、光散乱のみならず小角中性子散乱、小角 X 線散乱による実験がこれから要求されるだろう。

表1 高分子系の相分離過程の実験研究

実験系	測定手段	備考	文献番号
高分子溶液			
	LS	A	10-12,16
PDMS/DEC	LS	A, B	17, 18
高分子混合系			
PS/PVME	LS, NMR	A	13
	LS	A, B	24, 25, 27, 28, 36
	Excimer Fluorescence	A	23, 26
PS/PMPS	LS	(A), B	19-21, 39
PS/P2C1S	LS	B	22
PS/PB/Toluene PS/SB/Toluene	LS	A	29, 30
種々の Polymer/ Polymer/溶媒	LS	A	31
PS/PB	SAXS	A	32
	LS	(qcについて)	35
Binder理論の解を 数値計算		C-H理論との 違い	33
SBR/PB	LS	A	34

PDMS: ポリジメチルシロキサン, DEC: ジエチルカーボネート, PS: ポリスチレン, PVME: ポリビニルメチルエーテル, PMPS: ポリメチルフェニルシロキサン, P2C1S: ポリ(2-クロロスチレン), PB: ポリブタジエン, SB: スチレン/ブタジエン-ジブロック共重合体, SBR: スチレン/ブタジエンランダム共重合体

備考 A: 線型理論との比較 L S: 光散乱, S A X S: 小角X線散乱
B: qm, Imの時間発展 (文献14: 二次情報 ; 文献15: PPO/PS, 粗大化)

このような現状を考え、以下では、高分子系における初期過程及び後期過程について現在得られている結果と問題点を簡単に述べる。

Ⅲ. 初期過程——線型理論の妥当性——

合金、低分子液体系での多くの実験でCahn-Hilliard理論(C-H理論)が明確に成立する線型領域を観測できたものはない。肯定的にみても極めて早い時間領域にしか成立しないと考えられる。しかしながら、高分子系では、(B-i)、(C-iv)で指摘した理由などから、線型領域の観測の可能性が示唆され、実際、いく人かの研究者により線型領域が観測されたとの報告がなされている。(特に、溶液系では、文献17, 18、ブレンド系では、文献24, 34) C-H理論の結論は、(1)式で表わされる増幅因子 $R(q)$ をもち、散乱強度 $I(q, t)$ で表わした濃度ゆらぎの発展は

$$I(q, t) = I(q, 0) \exp(2R(q)t) \quad (2)$$

と指数関数的であることである。したがって、C-H理論の特徴でありそのチェックポイントとなるのは、次の3点である。

(a) $I(q, t)$ の時間 t の変化は指数関数的である。

(b) $I(q, t)$ 又は $R(q)$ は、ある q で極大をもち、その位置 (q_m) は時間に依らない。

(c) $R(q)/q^2$ vs. q^2 のプロットは直線となる。

多くの場合、(a)、(b) 両方あるいはどちらかの条件を検討し、線型領域の観測を報告している。しかし、(c) を加えた詳しい検討では、厳密にC-H理論を満足している場合は、ほとんどない。(文献34が最もよくC-H理論を満足する結果を与えている。ただし求められた q_m は必ずしも妥当な値ではないようにみえる。) どの結果にも見られる特徴的な理論からの背離は、(c) のプロットが一般に下に凸になることである。これとほぼ等価なこととして、(c) のプロットから求めた q_m が実測の q_m と一致しない、 $R(q) = 0$ となる q_c と q_m の関係が理論どおり $q_c = 2q_m$ とならないなどが見出されている。この背離に対する明確な説明はなされていないが、一つの可能性としてランダム力の影響がSnyderら³⁶、Okadaら³⁷により指摘されている。すなわち、ランダム力の項 (noise term) を考慮すると散乱関数 $I(q, t)$ は、(1) 式の $R(q)$ の表現は同じにして (2) 式のかわりに

$$I(q, t) = I(q, \infty) + \{I(q, 0) - I(q, \infty)\} \exp(2R(q)t) \quad (3)$$

$$I(q, \infty) = -q^2 M/R(q) \quad (4)$$

となり、この式によりPS/PVME系に対する実験結果がよく説明されると報告している。この noise term の影響は、(2) 式とは異なり、どの q においても真の初期では常に $I(q, t)$ は、 t とともに増加し、見かけの $R(q)$ は q_c でもゼロにならず、³³ 真の $R(q)$ より大きく見積ることになる。これが(c)プロットでの理論からの背離を与える一つの原因と考えられる。今後、より詳しい検討が必要であろう。

しかし、いずれにしても高分子系 (特にブレンド系) では、かなり深い急冷度 (quench depth) にわたって、C-H線型理論が近似的に成立する領域が見出されることは事実である。

IV. 後期過程

$I(q, t)$ に極大を与える波数 q_m は、時間の経過とともに低波数側に移動し、後期過程に入ると q_m と I の極大値 I_m はベキ乗則に従って時間発展する:

$$q_m \propto t^\phi; \quad I_m \propto t^\theta \quad (5)$$

微視的な2相が共存組成に達し、クラスターの粗大化のみが起こっていると考えられる後期過程では、構造関数 $S(q, t)$ のスケール則

$$S(q, t) = q_m^{-d} \tilde{S}(q/q_m) \quad (6)$$

が期待され、また、 $\theta/\phi = -d$ が要請される。(d: 空間次元) 後期過程の挙動を特徴づける θ (または ϕ)、 $\tilde{S}(x)$ は、Furukawaの理論³⁸によっても示唆されるように、臨界領域 (critical) と非臨界領域 (off-critical) で異なる振るまいをする。

これらの後期過程の挙動は (B-ii) で指摘した特徴により、低分子流体系よりも広い温度範囲で調べられているが、現在まで得られている結果は、低分子流体に対する結果と基本的には同じであるといえる。主な結果は、次のとおりである。

(i) ϕ 、 (θ) は critical から off-critical へと $-1/3$ (3) から $-1/3$ (1) へと連続的に変化する。低温への深い急冷度では、 $|\phi|$ 、 θ が小さくなる。³⁹

- (ii) (6) 式のスケール則はほぼ成立するが、off-criticalでは僅かな背離がみられる。
- (iii) 急冷度の増加とともに $\tilde{S}(q/q_m)$ のピークの幅が広がる。
- (iv) $q > q_m$ での $\tilde{S}(q/q_m)$ はおよそ $(q/q_m)^{-4}$ に比例する。
- (v) 同じ急冷度では、(iii)、(iv) の結果に critical、off-critical の差異はあまりみられない。
- ((ii) ~ (v) の結果については、詳しくは本号に掲載の著者らの論文“高分子混合系の相分離過程のスケール則”を参照されたい。) 上記の結果、特に急冷度の大きいところでの挙動には (C-vii) の問題が含まれているように思われる。いずれにしても、まだ予備実験的な結果であり、今後の詳しい研究が必要である。

文 献

1. H. Tanaka and T. Nishi, Phys. Rev. Letts., 55, 1102 (1985)
2. P. G. de Gennes, J. de Phys. Lett. (Paris), 38, L441 (1977)
3. J. van Aarsten, Eur. Polym. J., 6, 919 (1970)
4. A. Vrij and M. W. I. van den Esker, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 68, 513 (1972); T. Nose, Polym. J., 8, 96 (1976); J. F. Joanny, These 3ème Cycle, Université Paris 6, 1978 (unpublished)
5. P. G. de Gennes, J. Chem. Phys., 72, 4756 (1980)
6. P. Pincus, J. Chem. Phys., 75, 1996 (1981)
7. K. Binder, J. Chem. Phys., 79, 6387 (1983)
8. K. Binder, Phys. Rev. A, 29, 341 (1984)
9. G. Ronca, T. P. Russell, Macromolecules, 18, 665 (1985)
10. J. J. van Aartsen, C. A. Smolders, Eur. Polym. J., 6, 1105 (1970)
11. C. A. Smolders, J. J. van Aartsen, A. Steenberg, Kolloid Z. Z. Polym., 243, 14 (1971)
12. P. T. van Emmerik, C. A. Smolders, W. Geymayer, Eur. Polym. J., 9, 309 (1973)
13. T. Nishi, T. T. Wang, T. K. Kwei, Macromolecules, 8, 227 (1975)
14. L. P. McMaster, Adv. Chem. Ser., 142, 43 (1975)
15. G. G. A. Böhm, K. R. Lucas, W. G. Mayes, Rubber Chem. Technol., 50, 714 (1977)
16. V. A. Andreyeva, A. A. Tager, I. S. Tyukova, L. F. Golenkova, Polym. Sci. U.S.S.R., 19, 3005 (1977)
17. N. Kuwahara, M. Tachikawa, K. Hamano, Y. Kenmochi, Phys. Rev., A25, 3449 (1982)
18. K. Hamano, M. Tachikawa, Y. Kenmochi, N. Kuwahara, Phys. Lett., 90A, 425 (1982)

19. S. Nojima, K. Tsutsumi, T. Nose, *Polym. J.*, 14, 225 (1982)
20. S. Nojima, K. Shiroshita, T. Nose, *Polym. J.*, 14, 289 (1982)
21. S. Nojima, Y. Ohyama, M. Yamaguchi, T. Nose, *Polym. J.*, 14, 907 (1982)
22. J. Gilmer, N. Goldstein, R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 20, 2219 (1982)
23. R. Gelles, C. W. Frank, *Macromolecules*, 15, 1486 (1982)
24. T. Hashimoto, J. Kumaki, H. Kawai, *Macromolecules*, 16, 641 (1983)
25. H. L. Snyder, P. Meakin, S. Reich, *Macromolecules*, 16, 757 (1983)
26. R. Gelles, C. W. Frank, *Macromolecules*, 16, 1448 (1983)
27. H. L. Snyder, P. Meakin, S. Reich, *J. Chem. Phys.*, 7, 334 (1983)
28. H. L. Snyder, P. Meakin, *J. Chem. Phys.*, 79, 5588 (1983)
29. T. Hashimoto, K. Sasaki, H. Kawai, *Macromolecules*, 17, 2812 (1984)
30. K. Sasaki, T. Hashimoto, *Macromolecules*, 17, 2818 (1984)
31. T. Inoue, T. Ougizawa, O. Yasuda, K. Miyasaka, *Macromolecules*, 18, 57 (1985)
32. T. P. Russell, G. Hadziioannou, W. K. Warburton, *Macromolecules*, 18, 78 (1985)
33. G. R. Strobl, *Macromolecules*, 1, 558 (1985)
34. T. Izumitani, T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, 83, 3694 (1985)
35. R. G. Hill, P. E. Tomlins, J. S. Higgins, *Polymer*, 26, 1708 (1985)
36. H. L. Snyder, P. Meakin, *J. Polym. Sci., Polym. Symposia*, 73, 217 (1985)
37. M. Okada, C. C. Han, private communication
38. H. Furukawa, *Prog. Theor. Phys.* 59, 1072 (1978); *Phys. Rev. Lett.*, 43, 136 (1979); *Phys. Rev.* A23, 1535 (1981); *Physica*, 123A, 497 (1984)
39. Y. Ohyama, S. Kinoshita, M. Takahashi, and T. Nose, *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 27, 503 (1984)