

Curvature determination of spinodal interface in a phase separated polymer blend

科学技術振興事業団 橋本相分離構造プロジェクト ○陣内浩司・西川幸宏・古賀毅
京大院工、科学技術振興事業団橋本相分離構造プロジェクト 橋本竹治

[緒言]

二成分高分子混合系において、温度などの熱力学変数を急激に変化させることにより混合系を一相状態から不安定状態へもたらした場合、熱力学的に不安定な系はスピノーダル分解 (spinodal decomposition, SD) により相分離を起こし二相に分離することが知られている。もし、相分離した混合系のそれぞれの体積分率が均等 (isometric) に近い場合には、特徴的な“共連続構造”が出現する[1]。このSDによる自己秩序化過程は非線形・非平衡現象の典型的な例として主に散乱法を用いて検討がなされてきた。その結果、SDは初期・中期・後期過程に分けることができ、後期過程では動的スケーリング則が成立することが多くの実験で確認されている。しかし、これらの散乱実験においては、相分離構造の特性波長 Λ を系に特徴的な長さとして用いており、即ち、共連続構造の大まかな形態のスケーリングについて議論しているに過ぎない。共存する二相の界面の曲率などの局所的な構造の動的スケーリング則の検証は為されたことがなく、今だに真の意味での動的スケーリングの成立は確認されていないと言ってもよからう。そこで、我々は、界面の曲率を共焦点レーザー स्क्यान顕微鏡法 (LSCM) を用いることにより測定し、その分布の時間変化を検討することにより、界面の曲率という局所構造という観点から動的スケーリング則に関する検討を行った。

[実験]

用いた試料は、重水素化ポリブタジエン (dPB) /ポリブタジエン (PB) 高分子混合系である。dPBの数平均分子量 (M_n) は 1.43×10^5 、分子量分布 (M_w/M_n : M_w は重量平均分子量) は1.12である。PBは $M_n=9.52 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.07$ である。LSCMにおける蛍光観察のためにPBにはアントラセンが付加されている。このdPB/PB混合系は上限臨界共溶温度型の相図を持ち、臨界点は150度付近にある。臨界組成は格子理論によると $\phi_{dPB}=0.46$ (ϕ_{dPB} はdPBの体積分率) と計算される。これらの高分子を体積分率で $\phi_{dPB}=0.5$ になるように混合し、ベンゼン溶液から凍結乾燥した。この様にして得られた試料を機械的混練により一相化し、40度で相分離させた。相分離過程の共連続構造の時間発展を時分割光散乱法 (LS) とLSCMにより検討した。

[結果と考察]

種々の異なる時間においてLSCMにより観察したスピノーダル分解過程の共連続構造の三次元像を図1に示す。図中金属光沢で表現した部分はPB相であり、dPB相はその間の透明な部分に相当する。一見して分かる様に、共連続構造は時間とともにその構造周期を粗大化させている。なお、図1に示される時間領域において、LSプロフィール $I(q,t)$ (q は波数ベクトル) の散乱極大位置の波数 $q_m(t)$ (t は時間) は $q_m(t) \sim t^{-1}$ に従っ

References

1. H. Jinnai, T. Koga, Y. Nishikawa, and T. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2248 (1997)
2. T. Koga, and K. Kawasaki, *Physica A*, **196**, 389 (1993)

て変化しており、これはSD過程において流体力学的な相互作用が重要である場合の後期過程の特徴と一致する。また、スケーリング関数 $F(x,t)$ ($\equiv I(q,t)q_m(t)^3$) を換算波数 x ($\equiv q/q_m(t)$) に対してプロットすると、約90分辺りからよく重なり始める。即ち、共

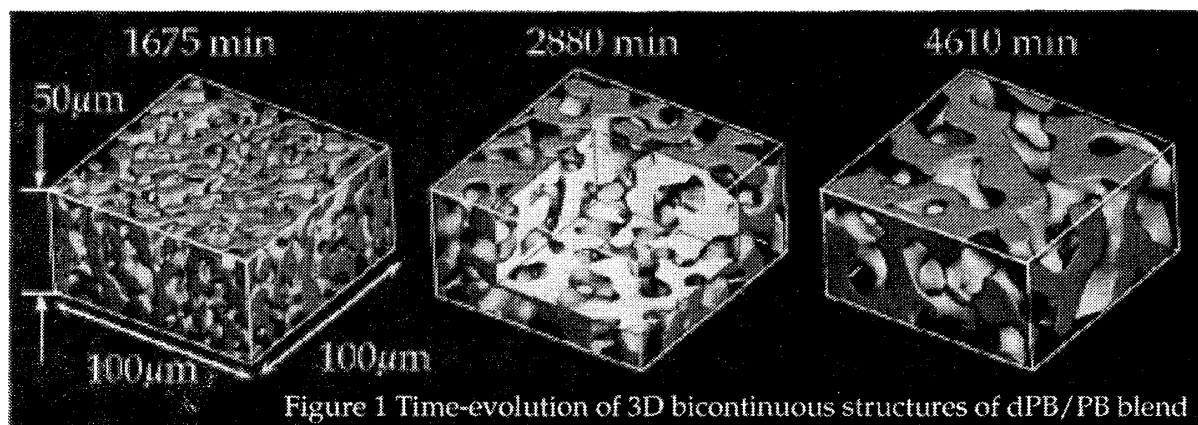


Figure 1 Time-evolution of 3D bicontinuous structures of dPB/PB blend

連続構造の特性波長 $\Lambda(t)$ ($\equiv 2\pi/q_m(t)$) 程度の長さで観察した共連続構造は、その波長が異なるだけで構造自体はスケールでき、即ち、動的スケーリング則が成立していることが分かった。LSCMの三次元構造 (図1) のフーリエ変換結果より求めた $F(x,t)$ はLSの $F(x,t)$ と一致した。また、これらの $F(x,t)$ は古賀らの流体力学的相互作用を考慮したSDの計算機シミュレーション結果[2]と良く一致した。

図1に示した共連続構造の三次元画像から、曲率の分布を測定結果を図2に示す。二種類の曲率 (平均曲率 H とガウス曲率 K) の確率密度を時間の関数として測定し、単位体積あたりの界面積 $\Sigma(t)$ を長さの単位として規格化したものである。即ち、

$$\tilde{P}_H(\tilde{H}) = P_H(H)\Sigma(t), \tilde{H} = H/\Sigma(t), \tilde{P}_K(\tilde{K}) = P_K(K)\Sigma(t)^2, \tilde{K} = K\Sigma(t)^2 \quad (1)$$

と定義される。長さの単位として $\Sigma(t)$ を用いたのは、この量がLSCM三次元画像から直接求められるからである。図2より明らかなように、種々の時間で得られた曲率分布は重なっている。即ち、共連続構造の時間発展は、界面の曲率という局所的な量も動的スケーリング則に従っていることを意味する。なお、この結果は、高分子混合系のSD過程で生じる共連続構造の界面曲率のスケーリング関数を実験的に初めて決定することができたことを意味する。

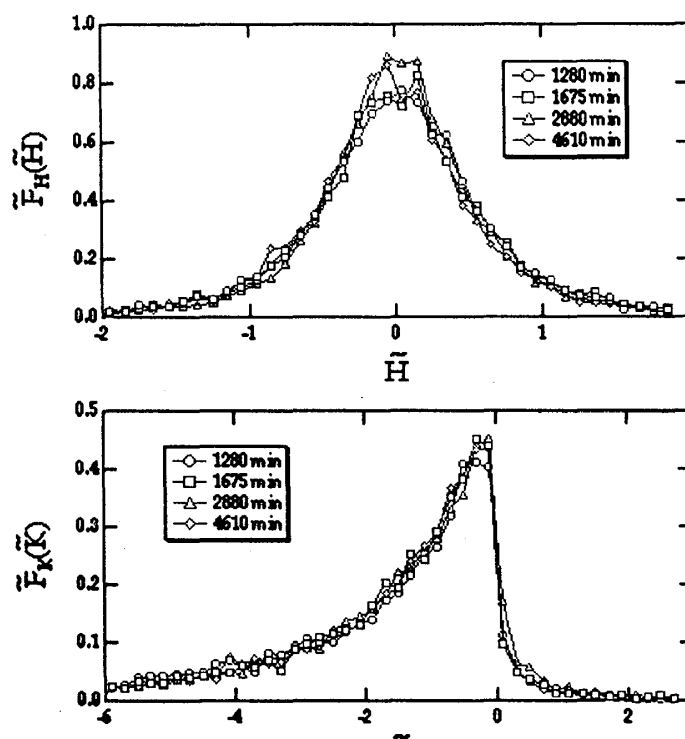


Figure 2 scaled curvature distributions \tilde{K}