

粘弾性相分離現象における 過渡的ゲルの収縮過程

東大生研

小山 岳人、田中 肇

粘弾性相分離現象は、高分子溶液系で発見された相分離現象であり、少数相であるはずの高分子リッチ相が連結したネットワーク状の相分離構造を形成する新しい相分離現象である。これまでに我々は、高分子溶液系の臨界組成付近の試料を用いた実験によって、高分子の過渡的ゲル化現象が、粘弾性相分離現象に特有のパターン形成において最も重要な役割を果たしていることを示してきた。ここで粘弾性相分離の進行過程において、過渡的にゲル化した高分子リッチ相はゲルの体積収縮相転移に類似した体積収縮プロセスが生じると考えられる。そこで、クエンチ直後からの過渡的ゲルのより詳細な特徴を測定するため、相分離過程をキャピラリー内で発生させ、高分子リッチ相のマクロな変形に着目した研究を行った。高分子溶液系として PS/DEM (polystyrene/diethyl malonate)系を用いた。PS の分子量として、70 万と 380 万の 2 種類の溶液について実験を行った。実験は、一定の温度に設定した恒温水槽に、キャピラリーを直接入れることで相分離を発生させた。そして、その過程をビデオカメラで撮影し、PS リッチ相全体の体積の時間変化について、温度依存性、濃度依存性を測定した。その結果、図 1 に示すように、PS リッチ相が体積収縮していく過程を観察することに成功した。図 1 の画像では、直径(縦)1mm、長さ(横)10mm の溶液内で、PS リッチ相全体でひとつの固体状となって収縮していくことが見て取れる。またこの画像は透過光像を撮影しているため、透過光強度は相分離構造の大きさに対応している。PS リッチ相の外形から計算する見かけの体積が収縮していく過程に対し、その内部の透過光強度が上昇していく過程には遅れが生じることが明らかとなった。これは相分離過程の初期では PS リッチ相が実際に体積収縮していることを示した結果であると考えている。

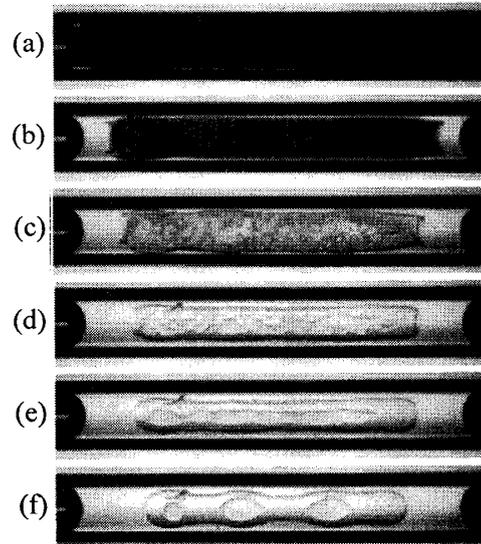


図 1 キャピラリーを用いた相分離過程の観察結果、PS/DEM, Mw=3,750,000, 2.0wt%PS (臨界組成クエンチ深さ $\Delta T = 3.0$ K、(a): 80 s, (b): 1280 s, (c): 5400 s, (d): 21600 s, (e): 43200 s, (f): 86400 s.

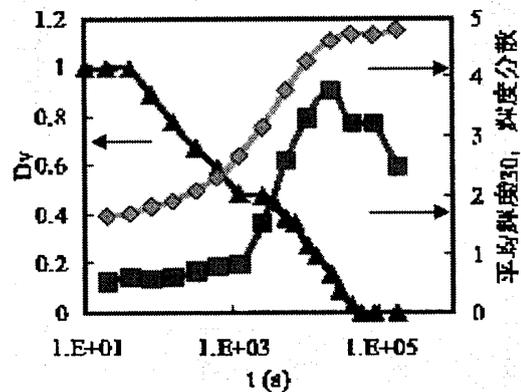


図 2 画像計測による PS リッチ相の見かけの体積の変化率 Δv と平均輝度、輝度分散の時間変化、実験条件は図 1 と同じ、▲: Δv 、◆: 平均輝度、■: 輝度分散