

高分子ブレンドでみられるゲル的な振る舞い —中性子小角散乱による観察をもとに—

原研 先端基礎研究センター ソフトマター中性子散乱研究グループ

小泉 智

はじめに： 1998年秋より2000年春まで約一年半、ドイツ（ユーリッヒ研究所 リヒター教授研究室）で研究する機会を得ました（すでに5年以上前になります）。この滞在ではじめて高分子ゲルを研究に關わりました。中性子スピンエコー法（最高分解能中性子非弾性散乱法）によって高分子ゲルの濃度揺らぎの緩和を観察し、静的不均一(Static Inhomogeneity)をゲルの小角散乱から分離するという結果に発展しました（文献1）。高分子ゲルの勉強を進めていきますと静的不均一性の他に、対応して過剰小角散乱、スペックル、変形によるバタフライ散乱など興味ある現象が存在すること、またこれらの現象は動的非対称性のもと「応力と拡散のカップリング」という

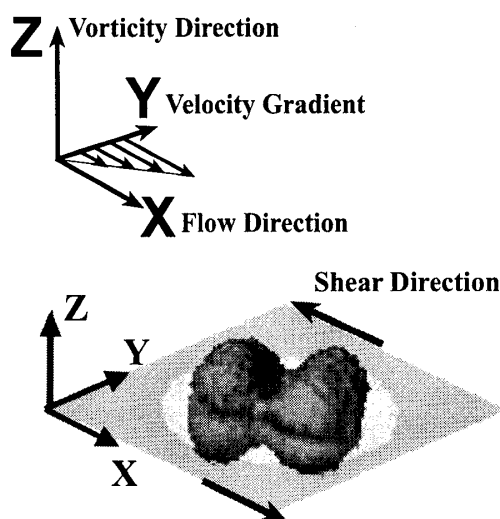


図1 中性子小角散乱によるバタフライ散乱の観察．中性子の優れた物質透過性によってフィルムをあらゆる方向から観察できる．

ソフトマター一般の問題と、化学ゲル固有の条件のもとあらわれていると知りました。この高分子ゲルとの関わり通じて、「ゲル状態とはなんなのだろうか?」、特に小角散乱が見る「ゲル状態とは?」という興味が湧きました。そしてそれまでに関わった高分子ブレンドもそのような視点で再度理解してみようと思いました。本日の発表はこのような背景のもと、この数年間にわたり行ってきたポリスチレン(PS)/ポリビニルメチルエーテル(PVME)ブレンドの中性子小角散乱の結果を話させていただきます。御承知の通り PS/PVME は古典的な高分子ブレンドです。研究の歴史は古いのですが、新しい実験事実を複数報告したいと思います。本発表がこの研究会の趣旨に合致すること、また中性子小角散乱のすばらしさを参加者の皆さんにアピールできたらと希望致します。

実験および議論：

PS、PVME それぞれ高分子のガラス転移温度は、 $T_{g,PS}=100^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{g,PVME}=-22^{\circ}\text{C}$ である。この点に注目すると、分子サイズが同一であってもガラス転移温度からのクエンチの深さで分子の運動性に差が生じ動的非対称性が増大すると期待される。温度変化によって増減する「動的非対称性」がこのブレンドの特徴である。中性子小角散乱の測定は原研の小角散乱装置(SANS-J)を用いた。中性子に対して十分なコントラストを得るためにポリスチレンを重水素化した(DPS)。分子量は PS, PVME 共に6万である。

・静止場における濃度揺らぎの過剰減少と新しい相図

まず相図について振り返る。広く知られているように、このブレンドは臨界点が 140°C 付近のLCST型の相図をもつ。図2には中性子小角散乱で決定した相図（スピノーダル温度(T_s)、濁り点(T_c)ガラス転移温度($T_{g,mix}$))を示した。 $T_{g,mix}$ は小角散乱の温度変化が無くなる点より求めた。

この相図のもとに濃度揺らぎの温度変化に注目する。ガラス化の影響の少ない高温側（100℃以上）では、散乱強度の温度変化は2つの高分子間の相互作用パラメータ（ $\chi_{PS, PVME} \sim A+B/T$, T は絶対温度）に従って変化した。しかし2つのガラス転移温度の中間領域（ $T_{g, PS} > T > T_{g, PVME}$ ）では、散乱強度がこの温度変化より過剰に減少することが観察された（文献2）。この傾向はPSの分率が多い混合系ほど顕著である。この過剰な散乱強度の減少が出現する温度（ T_A ）を相図にプロットした（文献3）。

この過剰な散乱強度の減少をゲルとして理解できないか。たとえ1相領域でも濃度揺らぎは存在する。たとえば（50/50）ブレンドの場合、PSリッチな領域はPVMEリッチな領域とともに連続したドメインを形成し得る。これを物理ゲル的な網目と考えることは出来ないか。中間温度領域ではPSリッチな領域とPVMEリッチな領域に動的非対称が生じると期待できる。さらにレオロジー的緩和時間が濃度揺らぎの緩和時間より長いゲル極限（Gel-Limit）が実現する場合、「応力と拡散のカップリング」の枠組みの元で小角散乱の異常減少（濃度揺らぎの抑制）が説明できるのではないか。濃度揺らぎの抑制がはじまる温度（ T_A ）を付加することでPS/PVMEブレンドの新しい相図を提案した（文献3）。

・ずり場における流動誘起相分離、バタフライ散乱とその緩和過程

この中間領域でずり変形を印加すると流動誘起相分離が観察される。図1は40℃で変形後、速やかに-40℃にクエンチし3次元的に小角散乱を観察した結果である。XZ面でこの断面像を観察すればいわゆるアブノーマルバタフライパターンとして見える。このようにずりのもとで相分離が起きるには、先に議論した動的非対称の増大が必須である。図2の温度 T_A より下の温度領域（メッシュ）は動的に非対称な領域と言える。これに対して白抜きの領域は動的に対称な領域と言える。さらに時分割中性子小角散乱でこの相分離構造の緩和過程を追跡した。その結果、ある波数モード q の濃度揺らぎは単純な指数関数による緩和をせず、みかけ状2段階（速い緩和と遅い緩和）で緩和することが確認された。速い緩和は緩和速度が q^2 で増大しいわゆるゲルモードである。遅い緩和の緩和時間はレオロジー緩和時間に拮抗し、緩和速度に q^2 依存性が見られない。この意味で遅い緩和は、粘性流体極限（Viscous Limit）における粘弾性効果（オンサガー係数の規格化係数として q^2 が生じる）の結果、みかけ上 q^2 依存性が無くなったと考えられる。

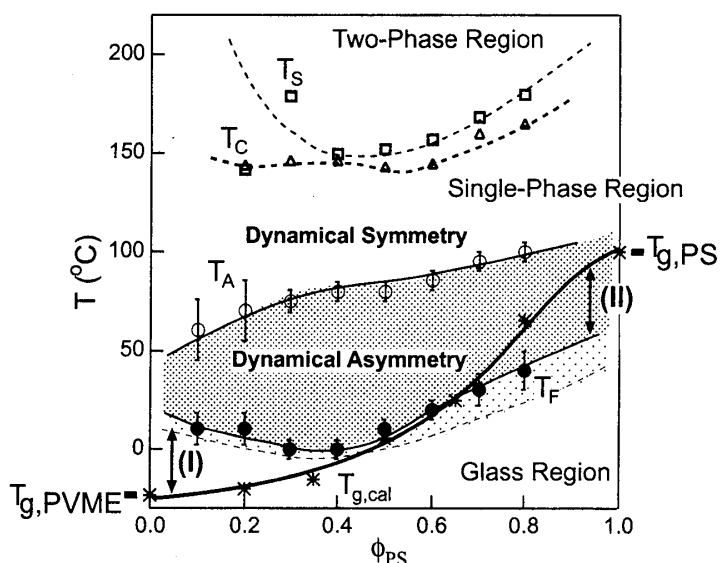


図2 中性子小角散乱によって決定したポリスチレン/ポリビニルメチルエーテルの相図。

文献1) S. Koizumi et al. *J. Neutron Research* **10**(3-4),155 (2002); S. Koizumi et al. *J. Chem. Phys.* in press.

文献2) D. Schwahn et al. *J. Chem. Phys.* **58**, 1544 (1987); H. Takeno and S. Koizumi et al. *Macromolecules* **29**, 2440 (1996).

文献3) S. Koizumi. *J. Appl. Cryst.* **36**, 381-388 (2003);

S. Koizumi. *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics* (Special Issue of Neutron Scattering), Vol.42, 3148-3164 (2004).