

流動場中の高分子系の相分離

京大・基研 小 貫 明

高分子系にシェア流をかけて相分離を観測する実験がいくつかの系に対してなされてきた。代表的なものは(i) 高分子(p) + 溶媒(s), (ii) p + p + common solvent, (iii) p + p など。また block ポリマーは大変興味ある対象である。この講演では特に p + s 系について考える。特筆すべき実験として Strate と Philippoff のものがある¹⁾。2 × 10⁶ のポリスチレンの DOP 溶液を capillary を通じて流すとくびれの部分で白濁が観測された(図1)。Shear によって分離がおこり易くなっている。白濁する温度(スピノダル温度)は静止状態の値に比べ実に数十度も上昇する場合もあった。この温度上昇(ΔT_s) (shear demixing effect) は molecular weight, ポリマー密度, シェアの強い増加関数である(図2)。

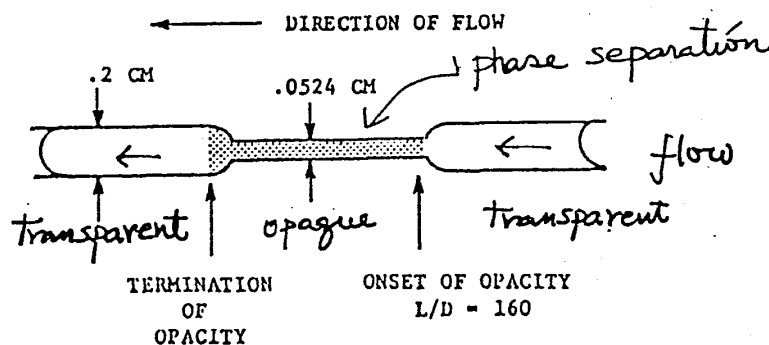


図 1

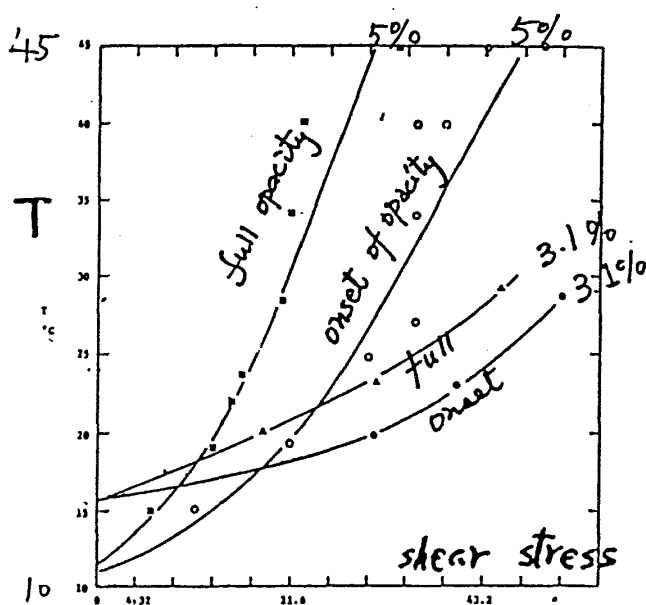


図 2

この効果の原因として「ポリマーの変形による弾性エネルギー」の役割が主に実験家によって考えられてきた。系は強い非平衡状態にあるため単純な熱力学は成立せず、系の性質は時間に依存した動的理論によってのみ解析されうる。そのような理論の試みを紹介する²⁾

また shear によって分離が起こり易くなることは、plug-flow の発生 slipping layer の発生と関連している。即ち semidilute 溶液が capillary を通じ流れていると壁のところでもまず分離がおこる。この転移は 1 次的である。

また弾性効果は、長さの著しく違う 2 つの高分子ブレンドでよりはっきりと現れる。例えば homolog blend でも shear induced phase separation が予言できる

1) G. Ver Strate and W. Philippoff, J. Polym. Sci. Lett. Ed. 12 (1974) 267.

2) A. Onuki, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2472.