

氏 名	いずみ たに たつ お 泉 谷 辰 雄
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3679 号
学位授与の日付	平 成 14 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies of Spinodal Decomposition of Polymer Blends (ポリマーブレンドのスピンノーダル分解に関する研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 橋 本 竹 治	教 授 糴 谷 信 三	教 授 福 田 猛
--------	----------------------	-------------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリブタジエン（以下 PB と省略）とスチレンーブタジエンランダム共重合体（以下 SBR と省略）との二成分高分子液体混合系（以下 PB/SBR と省略）のスピンノーダル分解（以下 SD と省略）による相分離の動力学について時間分割光散乱法を用いて行った実験的研究の成果を取りまとめたものであり、緒論と本論 9 章で構成されている。

緒論では研究の背景、実験の対象とした高分子系の特徴、得られた成果の学術的意義について述べ、更に第 1 章以下の概要を記している。

第 1 章では本質的に非相溶である PB/SBR に一軸圧縮変形を繰り返し印加することにより発現する相溶化現象を光散乱法や光学顕微鏡観察により検討した。PB/SBR ブレンドをトルエン溶液からキャスト製膜すると、溶媒蒸発過程で形成された巨視的相分離構造を有する白濁したフィルムが得られるが、このフィルムに一軸圧縮変形を繰り返すと次第に透明になった。この透明になったフィルムの散乱光強度分布を解析し、散乱が一相系の臨界点近傍に相当する濃度ゆらぎに起因することを発見した。更にこの一相化現象の理論的根拠として、一軸圧縮変形の繰り返しにより圧縮軸方向における系の組成勾配自由エネルギーが非常に大きくなり、系全体が熱力学的に不安定になるため組成ゆらぎが消滅することを明らかにした。また、このようにして得られた一相状態からの相分離挙動を光散乱法により研究することにより、系の相分離が SD によるものであることを明らかにすると共に、本系の SD が他系のそれに比べて極めてゆっくり進行することを見出した。この特徴を利用することにより、他系を用いた研究では成し得ないより幅広いタイムスケールにわたる SD 過程の全貌を明らかにするためのその詳細が以下第 2 章から第 9 章にわたり記載されている。

第 2 章では PB/SBR の相分離初期過程を時間分割光散乱法によって調べ、この相分離過程が SD に関する Cahn の線形化理論に従うことを高い実験精度で示すと共に、系の相分離過程を特徴づける特性時間、特性波数の温度依存性を明らかにした。また、この理論の成立する時間領域が高分子の遅い並進拡散を反映して室温付近では数分から数時間に及ぶことを見出し、この事実を利用して SD 初期過程の詳細な研究が可能であることを示した。

第 3 章では PB/SBR の SD 後期過程について時間 (t)・温度 (T) 依存性を時間分割光散乱法によって調べた。それによれば、SD 構造の時間発展を特徴づける散乱極大の散乱ベクトル $q_m(t, T)$ 、及び散乱極大強度 $I_m(t, T)$ の時間発展が、線形化理論による解析（第 2 章）によって得られた特性時間、特性波数を用いて規格化することにより、一本のマスターカーブで表され、従来の低分子混合系の結果に比し、より高精度でより広範囲の換算時間スケールにわたり動的スケールリング則が成立することを明らかにした。

第 4 章では PB/SBR の SD 後期過程における規格化された構造関数 $(F(x)=q_m(t, T)^3 I(x))$ 、ここで $x=q/q_m(t, T)$ 、 q は散乱ベクトル) の時間・温度依存性の検討を行った。その結果、 $x \cong 1$ の領域では相分離過程における構造関数は良好に一致したが、 x の大きい領域で $F(x)$ は時間と共に増加し、やがて一定値となる現象が初めて観測された。このことは $x \cong 1$ 近傍に現れる大局的な相分離構造は一つの特性長さ $1/q_m(t)$ の時間発展のみで規格化され自己相似的な構造の時間発展として観測されるが、 $x \gg 1$ に現れる界面構造等の局所的構造の時間発展については、界面構造に関する特性長さ（すなわち

界面厚み)の時間変化をも考慮する必要があることを明らかにした。以上の結果は、他の系では得られなかった極めて広範なタイムスケール・長さのスケールにおける相分離構造関数の時間発展の詳細を明らかにするものであり、非平衡統計物理学の発展に大いに寄与するものである。

第5章では、PB/SBRにそれらの成分で構成されるブロック共重合体(以下SBR-*b*-PBと省略)を界面活性剤として少量添加した場合のSD相分離過程を、時間分割光散乱法により検討した。その結果与えられた添加量のSBR-*b*-PBを含む系については、温度を変化させても $I_m(t)$ 、 $q_m(t)$ の時間発展について動的スケーリング則が成立した。ところがSBR-*b*-PBの添加量が異なる場合には、その増加に伴いマスターカーブの長換算時間側に分岐が観測され、スケーリング則が成立しないことを初めて明らかにした。更に、SBR-*b*-PBが、相分離界面における構造パラメーターの時間発展に与える影響について明らかにすると共に、相分離過程におけるSBR-*b*-PBの界面局在によって界面特性が変化し、相分離のタイムスケールが著しく長くなることを示した。

第6章ではPB/SBRの相分離後期過程において規格化された構造関数に及ぼすSBR-*b*-PBの添加効果を調べた。大局的及び局所的構造の時間発展のタイムスケールはいずれもSBR-*b*-PBの添加量に伴い長くなるが、相分離構造の時間発展における自己相似性はSBR-*b*-PBの添加量に影響されないことを明らかにした。

第7章ではPB/SBRの相分離過程途中において、ズリ変形により構造を変形させた後に引き続いて起こる相分離挙動を時間分割光散乱法によって検討した。まずPB/SBRを所定の温度と時間で相分離させ、次にほぼアフィン変形に従ったズリ変形を与えて以降引き続いて起こる相分離挙動を観測した。それによれば変形に対して垂直方向の散乱極大における波数 $q_{\perp}$ は時間と共に小波数側にシフトし、変形を与えていない場合と同様な挙動を示したが、変形に対して平行方向に観測される散乱極大位置 $q_{\parallel}$ は時間と共にほとんど変化せず、この状態は $q_{\perp} \cong q_{\parallel}$ となるまで続くことを示した。更にそれ以降の相分離は変形を与えていない場合と同様に等方的に進行し、初期に与えた変形のメモリーが以降の相分離過程においても一定時間保持されることを明らかにした。

第8章ではPB/SBRを所定の温度で、所定の時間にわたり相分離させた後、種々の圧縮比率 γ_p で一軸圧縮変形を与え、変形以降の相分離挙動を時間分割光散乱法で観測した。圧縮直後からのSD初期過程を線形化理論により解析すると、相分離速度 $R(q, \gamma_p)$ の波数依存性は γ_p の影響を強く受けることが明らかになった。また、圧縮の直後からの散乱極大位置は γ_p が大きいかほど長い時間一定のまま変化せず、初期条件のメモリーが保持されながら相分離が進行することを見出した。

第9章ではPB/SBRを所定温度で種々の時間(t_i)相分離させた後、厚みが元の1/2となるように一軸圧縮変形を加えて以降の相分離挙動を観測した。線形化理論による解析によると相分離速度 $R(q, t_i)$ の波数依存性は t_i に大きく依存しており、変形後のSDによる相分離機構が変形直後の初期条件に大きく影響されていることを示した。以上、第7章から第9章にわたるこれらの発見は、相分離構造の時間発展における非線形性を明確に示したものとして注目に値する。

論文審査の結果の要旨

本論文は、二成分高分子液体混合系のスピノーダル分解(以下SDと省略)による相分離の動力学を、時間分割光散乱法を用いて研究した成果を取りまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 本質的に非相溶である二成分高分子液体混合系が、一軸圧縮変形の繰返しにより臨界点近傍の一相状態にもたらされることを発見すると共に、その組成ゆらぎの消滅機構を詳細に明らかにした。また、本混合系の一相状態からの相分離がSDによるものであることを示すと共に、これが極めて緩慢な相分離であるので、SD初期過程から後期過程にわたり広範囲なタイムスケールでSD過程の研究に利用できることを示した。

2. 本系の相分離初期過程がSDに関するCahnの線形化理論に従うことを示すと共に、その理論が2桁にもわたる極めて長い換算時間(τ)スケール($0.01 \leq \tau \leq 2$)で成立することを初めて明らかにした。また、本系の相分離過程を特徴づける特性時間、特性波数を高い精度で理論解析することに成功した。

3. SD後期過程において、相分離構造の時間発展を特徴づける散乱極大及びその波数を線形化理論から導出される特性パラメーターで規格化することにより、広範なタイムスケールにわたり動的スケーリング則が成立することを明らかにした。更にSD後期過程における規格化された構造関数を詳細に検討することにより、SDによって形成された大局的構造は自己

相似的に成長するが、界面構造など局所的構造成長については新たな長さのスケールの時間発展を考慮する必要があることを明らかにした。これらの結果は、本混合系の相分離が極めて緩慢であることを利用し、他系では得られなかったきわめて幅広いタイムスケール、長さのスケールにおける構造関数の時間発展を明らかにしたものであり、非平衡統計物理学の発展に大きく寄与するものと考えられる。

4. 本混合系にそれらの成分で構成されたブロック共重合体を界面活性剤として少量添加し、それが界面形成の動力学に及ぼす影響を詳細に検討した。また、相分離界面に関する構造パラメーターの時間変化についても検討することにより、ブロック共重合体が界面に局在することにより界面特性が変化し、相分離のタイムスケールが著しく長くなることを初めて明らかにした。これらの結果は、ブロックポリマーを相溶化剤として用いる高分子材料の相分離構造制御技術に大きく寄与すると考えられる。

5. 相分離過程途中に印加された一軸圧縮変形やずり変形が、変形印加後の相分離構造の時間発展に及ぼす効果について研究し、相分離構造の時間発展における非線形性に関して多くの重要な研究成果を得た。

以上、本論文は高分子混合系のみならず、二成分混合系の相分離機構一般に共通する基礎的知見を与えると共に、高分子材料の構造制御技術の発展に重要な貢献をすると考えられる。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年5月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。