

高分子準希薄溶液の濃度揺らぎの 緩和過程における粘弾性効果に関する研究

京大院工 ○竹中幹人、山口政隆、橋本竹治

Viscoelastic effects on the relaxation processes of concentration fluctuations in semidilute polymer solutions

*Mikihito Takenaka, Nobuyuki Toyoda, Shin Saito, and Takeji Hashimoto

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering,

Kyoto University, Kyoto 606-8501, JAPAN

Abstract : We investigated the viscoelastic effects on the relaxation processes of concentration fluctuations in semidilute polymer solution where the stress and diffusion are coupled. It was found that the dynamic structure factor obtained by dynamic light scattering (DLS) can be expressed by the sum of exponential decay since the stress affected the decay processes. The dynamics structure factor obtained by DLS agrees with that calculated by using Doi-Onuki theory with viscoelastic data. This agreement confirms that Doi-Onuki theory can well described the dynamics of the early stage SD in polymer solution.

1. はじめに

高分子準希薄溶液やコロイド溶液などの動的に非対称な系の相分離過程や濃度揺らぎの緩和過程、濃度揺らぎの生成に伴い応力場に不均一が生じにおいては、その結果応力場の不均一性による自由エネルギー汎関数の変化が濃度揺らぎの拡散過程に影響をおよぼすという「粘弾性効果」が表れる。昨年の討論会の報告においては、高分子準希薄溶液のスピンodal分解初期過程における粘弾性効果を、Doi-Onukiの理論¹が実験結果をうまく表すことを示した。この報告では、一相領域における濃度揺らぎの緩和過程について、Doi-Onukiの理論が実験結果をうまく表すかどうかについて検討を行った結果を報告する。

2. 実験

試料としては、ポリスチレン(PS)/ジオクチルフタレート(DOP)準希薄溶液を用いた。PSの重量平均分子量は 5.48×10^6 であり、不均一指数 M_w/M_n は1.15である。高分子の濃度は6.0 wt%であり、これは、絡みあいのしきい値の濃度の6.7倍である。このPS/DOP溶液は上限臨界共溶型の相図を持ち、曇点は13.8℃である。27℃において濃度揺らぎの緩和過程を動的散乱法(DLS)で測定を行った。同じ温度での応力緩和過程は井上らによって行われた結果を用いた。

3. 理論

Doi-Onukiの理論によると、粘弾性効果を取り入れた線形化された濃度揺らぎの時間発展方程式は、次のように表される。

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\phi_A(q, t) = \Lambda(0)q^2(r_0 - Cq^2)\delta\phi_A(q, t)$$

$$-\frac{4}{3\phi_{A,0}^2} \Lambda(0)q^2 \int_0^t dt' G(t-t') \frac{\partial}{\partial t'} \delta\phi_A(q, t') \quad (1)$$

ここで、

$\delta\phi_A(q, t)$: 時刻 t 、波数 q におけるポリマーの濃度揺らぎ

$\Lambda(0)$: オンサーガー係数

r_0, C : 自由エネルギー汎関数のパラメーターであり、応力緩和関数 $G(t)$ は、

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i \exp(-t/\tau_i) \quad (2)$$

によって表される。(1)に(2)を代入して、(1)を dynamical structure factor

$$S(q, t) = \langle \delta\phi_A(q, t) \delta\phi_A(q, 0) \rangle / \langle \delta\phi_A^2(q, 0) \rangle \quad (3)$$

に関して解くと、

$$S(q, t) = \sum_{i=1}^{n+1} S_i \exp(-\Gamma_i t) \quad (4)$$

というように $S(q, t)$ は幾つかの緩和モードにより表される。係数 S_i, Γ_i は、相互拡散係数 D や共同拡散係数 D_c と、以下のような関係を持つ。

$$\sum_{i=1}^n S_i \Gamma_i \equiv K_1 \equiv \left[\frac{\partial \ln S(q, t)}{\partial t} \right]_{t=0} = Dq^2 \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^{n+1} \Gamma_i(q) = D_c q^2 + \sum_{i=1}^n \tau_i^{-1} \quad (6)$$

K_1 は $S(q, t)$ の first cumulant である。ここで、

$$D = \Lambda(0)r_0 \quad (7)$$

$$D_c = \Lambda(0) \left(r_0 + \frac{4}{3\phi_{A,0}^2} G_N \right) = D + \frac{4\Lambda(0)}{3\phi_{A,0}^2} G_N \quad (8)$$

であり、 G_N は溶液のゴム状平坦領域の弾性率である。(1)に(7),(8)を代入して、 Cq^2 の項を無視すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta\phi_A(q, t) &= Dq^2 \delta\phi_A(q, t) \\ &- \frac{D_c - D}{G_N} q^2 \int_0^t dt' G(t-t') \frac{\partial}{\partial t'} \delta\phi_A(q, t') \end{aligned} \quad (9)$$

となり、 D, D_c, G_N および $G(t)$ がわかれば、 $S(q, t)$ を

計算できることになる。

4. 実験結果および考察

Fig.1 に、PS/DOP 系の 27℃ における $S(q,t)$ を示す。 $S(q,t)$ は単一の指数関数ではなく、大きく分けて速いモードと遅いモードが存在し、粘弾性効果によるモードが表れているのがわかる。また、応力関数のデーターも当然のことながら単一の指数関数では表されなかった。

の我々は、Doi-Onuki理論が、この緩和過程をうまく表すかどうかを、Doi-Onuki理論により $S(q,t)$ を計算して、実験結果と比較することによって調べた。(9)より、 $S(q,t)$ を計算するためには、 D 、 D_c 、 G_N および $G(t)$ が必要である。 G_N については、尾崎らの結果²により $3.5 \times 10^2 \text{Pa}$ を用いた。 D については、 K_1 を q^2 に対してプロットすることにより求めた。Fig.2 にその結果を示す。プロットは 0 を通る直線で表され、傾きより $D = 1.29 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ が求められた。また Procedure-X の手法を用いて、 $S(q,t)$ をいくつかの指数関数により表し、それより $\Sigma \Gamma_i$ の計算を行った。 $\Sigma \Gamma_i$ を q^2 に対してプロットすることにより D_c を求めた。Fig.3 にその結果を示す。プロットの傾きより $D_c = 1.29 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ が求められた。 $G(t)$ に関しても、Procedure-X の手法を用いていくつかの指数関数により表すことができた。これらの結果を(9)に代入して $S(q,t)$ を計算した結果が、Fig.3 の実線で示してある。計算結果は測定結果と良い一致を示しており、Doi-Onuki理論がPS/DOP系における一相領域における濃度揺らぎの緩和過程をうまく記述することが分かった。

謝辞：尾崎研究室の皆様はPS/DOP系の応力緩和関数のデーターを快く提供して下さいたことに感謝いたします。

reference

1. M.Doï and A.Onuki, J.Phys.II France 2, 1631 (1992).
2. K.Osaki, T.Inoue, T.Uematsu, and Y.Yamashita, J.PolymSci.. Part B 39, 1704 (2001).

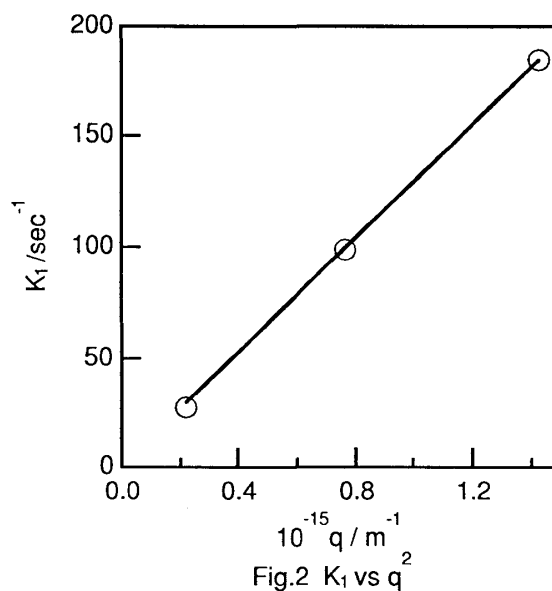


Fig.2 K_1 vs q^2

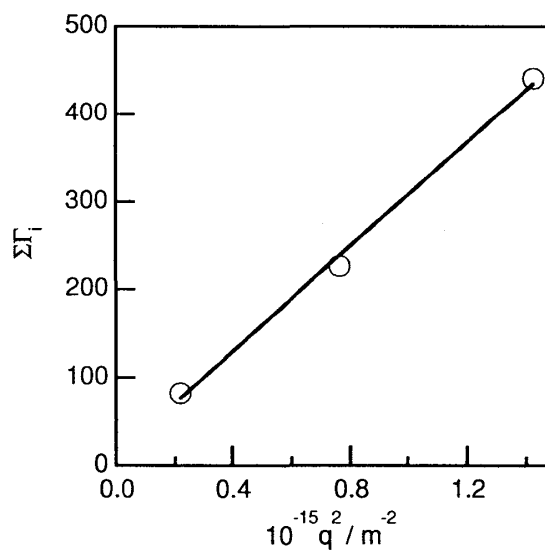


Fig.3 $\Sigma \Gamma_i$ vs q^2

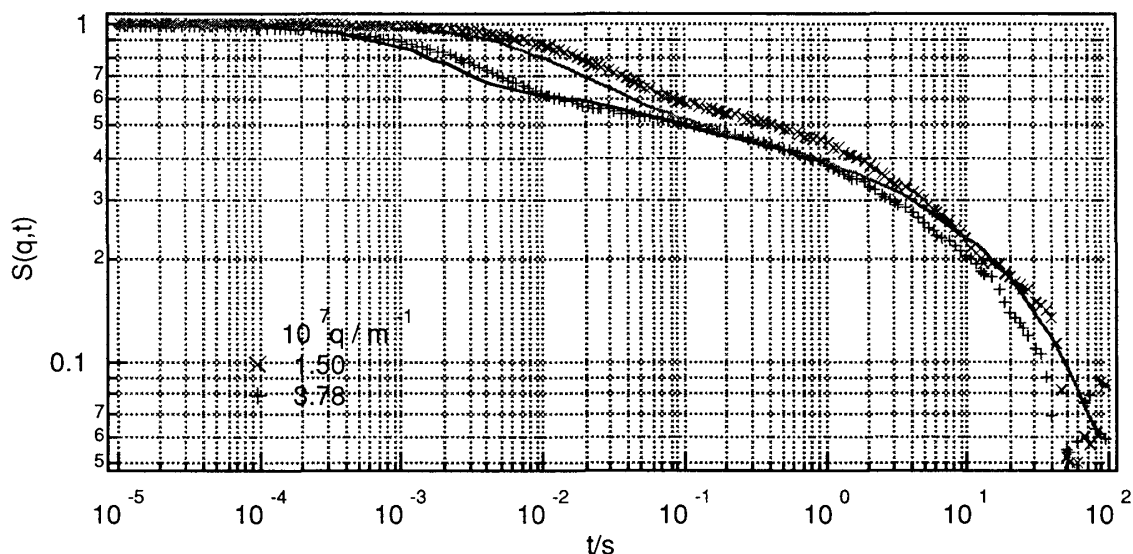


Fig.1 $S(q,t)$ vs t