

高分子液晶／高分子混合系に於ける相分離過程の観察

名古屋大学工学部 長屋智之 折原宏 石橋善弘

§ 1. 序

高分子混合系のスピノーダル分解に関する研究は、実験手段として主に光散乱を用いて行われてきた¹⁻³⁾。Hasegawaらによって報告された、高分子液晶／高分子混合系の相分離は、一方の成分が液晶であるために、偏光顕微鏡を使って明瞭なコントラストで観察することが可能である⁴⁻⁵⁾。彼らの報告⁵⁾では、この系の相分離過程には3つの特徴的な時間領域が存在し、特徴的な長さの時間発展に対する指数が $1/3 \rightarrow 1 \rightarrow 1/6$ と移り変わり、この指数をもとに、同じ指数を与える理論⁶⁻¹¹⁾との対応を議論している。それによると、第一の時間領域では、指数が $1/3$ であり、各時刻の相分離のパターンが良く似た構造をしていることから、このパターンの時間発展が自己相似的であると考えた。また、第三の時間領域では、高分子液晶のドロプレットが合体により成長していく様子が観察され、このときの指数が $1/6$ であることから、この合体のメカニズムが Binder-Staufer のモデル¹⁰⁻¹¹⁾で説明できると考えた。この系の相分離過程は興味深い振舞いを示すが、実験結果と理論との対応について、まだ疑問な点が残っている。このことについて、本研究では、自己相似性について画像処理を用いて調べた結果と、高分子液晶のドロプレットの合体の原因について考察する。

§ 2. 実験及び解析法

実験に用いた高分子は、液晶性高分子：X-7G (p-oxibenzoate unit と ethylene-terephthalate unit が 60mol%:40mol% で共重合しているポリマー) と、等方性高分子：PET (poly(ethylene-terephthalate)) である。次に試料の作製法について簡単に述べる。ペレット状のX-7GとPETを約100℃で減圧乾燥して水分子

を取り除いた後に、X-7GとPETを1:1の割合で60℃の溶媒（ortho-chlorophenol）に溶かす。溶液の濃度を変えることにより、試料の厚みを制御することができる。ここでは、1.75wt%，3wt%，4wt%の濃度の溶液から得られる試料について報告する。この溶液をシリンジにいれてポアサイズ0.5 μm のメンブランフィルターを通してカバーガラスに滴下する。そして、60℃で約4時間減圧乾燥すると、溶媒は蒸発し、光学的に等方なフィルム状の試料ができあがる。

この試料は、X-7GとPETが均一に混合し固まった、一種のガラス状態になっている。室温から270℃に温度ジャンプすると相分離が始まる。270℃では、X-7Gはネマチック相、PETは等方相を示すので、偏光顕微鏡（クロスニコル）で観察すると、X-7GとPETの相が明暗で判別できる。このコントラストは非常に明瞭であり、相分離の進行状況を詳しく観察することができる。（通常の等方性の高分子混合系の相分離も、位相差顕微鏡によって観察できるが、この系ほどコントラストは良くない。）この系では、相分離と同時に、液晶相の中の配向の秩序化が起こっている。明るく観測できる液晶相のなかで、局所的に配向のそろった領域が時間と共に広がっていく。しかし、この配向の秩序化に関する長さのスケールは、相分離に関する特徴的な長さのスケールに比べるとはるかに小さい。

次に実験装置及び画像処理法¹²⁻¹³⁾について述べる。顕微鏡用ホットステージ（Mettler EP80 & EP82）を270℃に保ち、素早く試料を挿入する。偏光顕微鏡（OLYMPUS BHSP）の画像をTVカメラ（NEC TI-22A）によりVTR（Mitsubishi HV-36）に記録する。この画像信号を、フレームメモリー（Mitani IFM/PC-512）に取り込み、コンピューター（NEC PC9801VM21）で画像処理を行う。この処理により、 $A(t)$:全体の面積に対する液晶相の領域の面積比、 $C(x, t)$:空間相関関数を求める。

$$A(t) = \langle (1 - S(x, t)) / 2 \rangle$$

$$C(x, t) = \langle S(x, t) \cdot S(0, t) \rangle$$

但し、 $S(x, t)$ は明るい領域では+1, 暗い領域では-1を取る量であり、 $\langle \dots \rangle$ は空間平均を表す。

§ 3. 実験結果と考察

X-7G:PET=1:1に於ける相分離の時間発展を図1に示した。白い領域はX-7G:ネマチック相, 黒い領域はPET:等方相である。3つの特徴的な時間領域が存在し、それぞれI, II, IIIと示してある。Iの時間領域(約40-120sec)では、X-7GとPETの網目構造が時間と共に大きくなっていく。IIの時間領域(約3-10min)では、X-7Gのくびれた場所がちぎれていき、X-7Gはドロプレットになる。IIIの時間領域(約10min以後)では、このX-7Gドロプレットが合体し、大きなドロプレットになっていく。

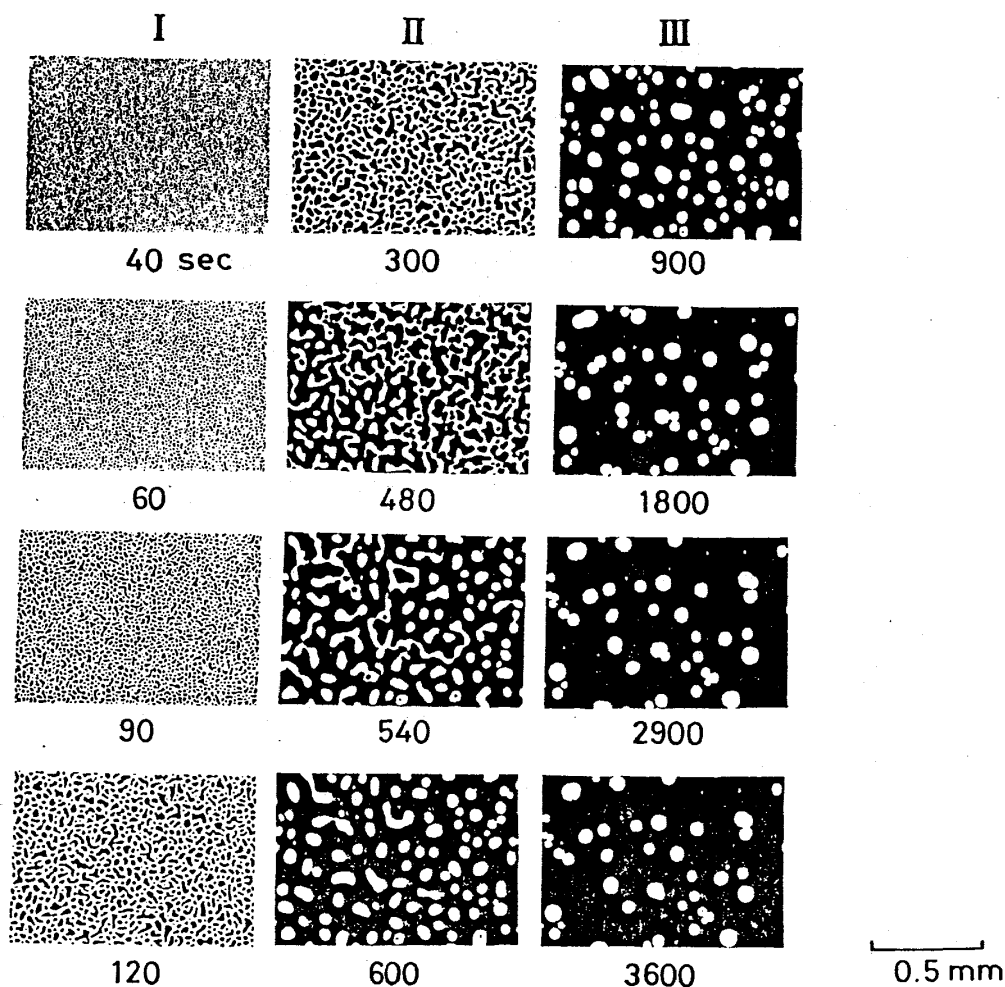


図1. X-7GとPETの相分離の時間発展 黒:X-7G 白:PET (1.75wt%の試料)

I の時間領域の時間発展に対しては、Hasegawaらによって自己相似性が指摘されていた。もしもパターンの時間発展が自己相似的であるのならば、相関関数の空間軸を適当にスケールしてやれば、各時刻の相関関数が一つのユニバーサルな曲線にのるはずである¹²⁾。

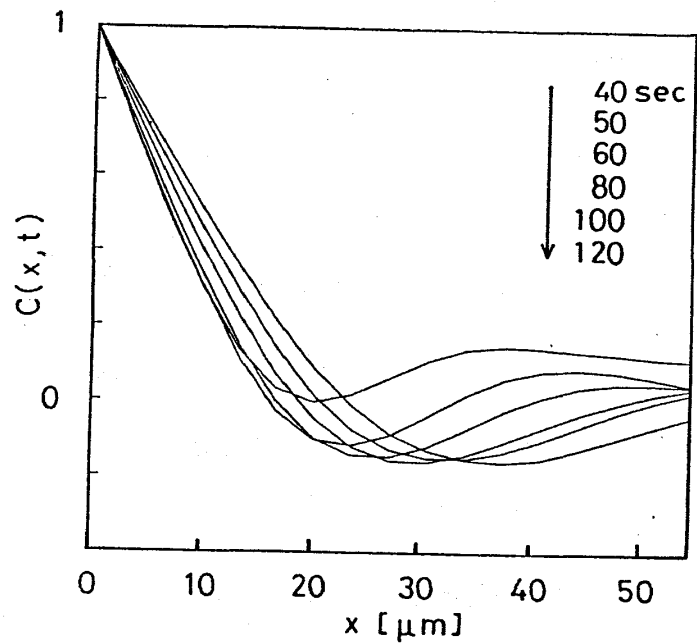


図2. I の時間領域での空間相関関数の時間変化 (1.75wt%の試料)

I の時間領域での相関関数の時間変化を図2に示した。図2の横軸をスケールしても一つの曲線にのせることはできない。従って、パターンの時間発展は、図1のIの時間領域では一見自己相似的であるが、厳密には自己相似性は存在しない。このことは、Iの時間領域に於て、X-7Gの面積率が一定ではないことから容易にわかる。図3にX-7Gの面積率の時間発展を示す。

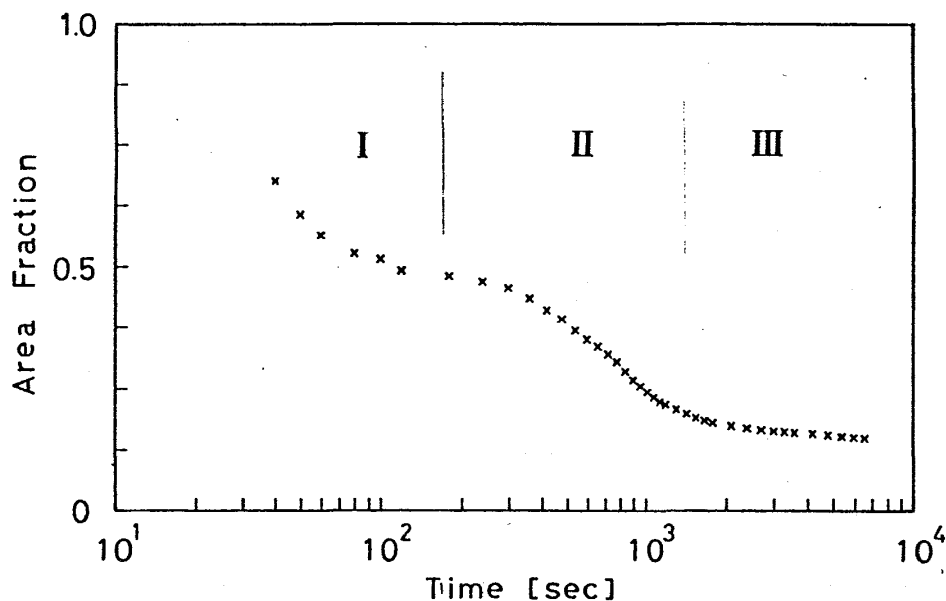


図3. 液晶相の面積率の時間発展 (1.75wt%の試料)

X-7Gの面積率はIの時間領域の間も徐々に減少している。これは、試料と空気との界面に凹凸が存在するからである。また、特徴的な長さの時間の指数は、試料の厚みにより異なることもわかった。一般に厚い試料（約 $20\mu\text{m}$ ）では0.5に近い値をとり、パターンの最終的な構造は薄い試料に比べて粗くなる。一般に、薄い試料では特徴的な時間領域の境目は比較的にはっきりしているが、厚い試料ではぼやける傾向がある。特徴的長さの時間に対する指数のクロスオーバーは存在したが、その値に関しては、Hasegawaらの報告した値⁵⁾: $1/3 \rightarrow 1 \rightarrow 1/6$ は、どの試料に対しても成立するものではなかった。

次に、IIIの時間領域で起こるX-7Gドロプレットの合体について考えてみる。HasegawaらはこのメカニズムについてBinder-Stauferのモデルが適応できると考えたが、このモデルでは我々の観測事実を説明することはできなかった。この観測事実について次に述べる。孤立したドロプレットはほとんど動かないが、近くに同じ程度の半径のドロプレットが存在すれば、互いに引き合うように動いて合体する。同じ距離だけ離れた半径がほとんど同じ2つのドロプレットが2組あったとすると、ドロプレットの半径が大きな組ほど速く合体する傾向がある。大きなドロプレットのごく近傍に、微少なドロプレットがある場合には、微少なドロプレットが大きなドロプレットに合体するまでには、非常に長い時間がかかる。もし、近くに別の大きなドロプレットが存在すれば、微少なドロプレットは大きなドロプレットのごく近傍にいてもなかなか合体できず、そのあいだに大きなドロプレット同士が引き合って、合体が起こる。合体する場合に移動する方向はいつももう一方のドロプレットの方であり、ランダムな方向ではない。もしもBinder-Stauferのモデルが適応できるならば、ドロプレットの動く方向はランダムであるはずであり、大きなドロプレットほど動きにくいはずである。しかし、現実にはこの様にはなっていない。従って、この系では、Binder-Stauferのモデルが適応できない。

それでは、なぜドロブレットは合体するのであろうか。そのメカニズムを考えるためには、ドロブレットが合体する前のX-7GとPETの3次元的な配置に関する情報が必要になる。そこで、実体顕微鏡を使って観察を行い、

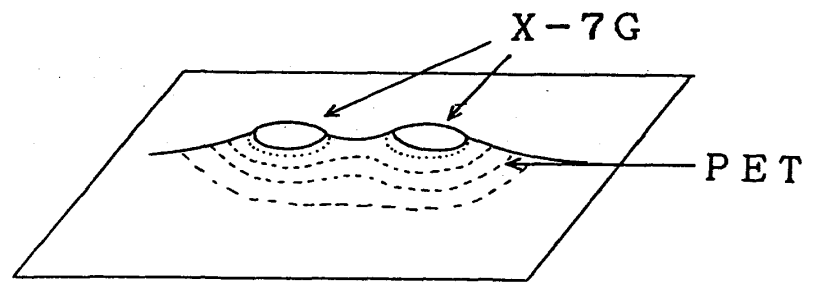


図4. X-7Gドロブレットの立体配置

(実体顕微鏡による観察結果)

X-7GとPETの3次元的な配置を、図4に模式的に描いた。また、試料をガラス基板ごと切断して、その断面を反射型顕微鏡で観察した。合体する前の2つのドロブレットの写真と対応するX-7GとPETの配置を、図5に示した。X-7Gドロブレットが盛り上がることにより、周囲のPETをつり上げていることがわかる。以前の偏光顕微鏡観察では、単に2次元的な情報しか取り出していなかった。

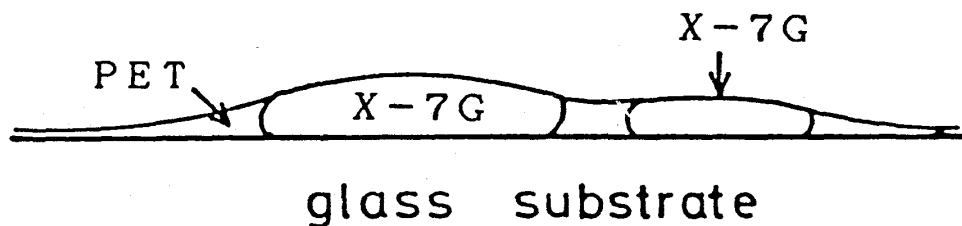


図5. 2つのドロブレットの断面 (3wt%の試料)

このような立体的な構造を考慮に入れることにより、ドロブレットの合体のメカニズムを考察すると、2つのドロブレットに働く力は引力であり、これには2種類

存在することがわかる。一つは、表面張力の水平成分の差起に因する力であり、まずこれについて以下に説明する。図5を良く観察すると、2つのX-7Gドロブレットの内側のPETとX-7Gの接触点の高さは、ドロブレットの外側の接触点より高い位置にあることがわかる。

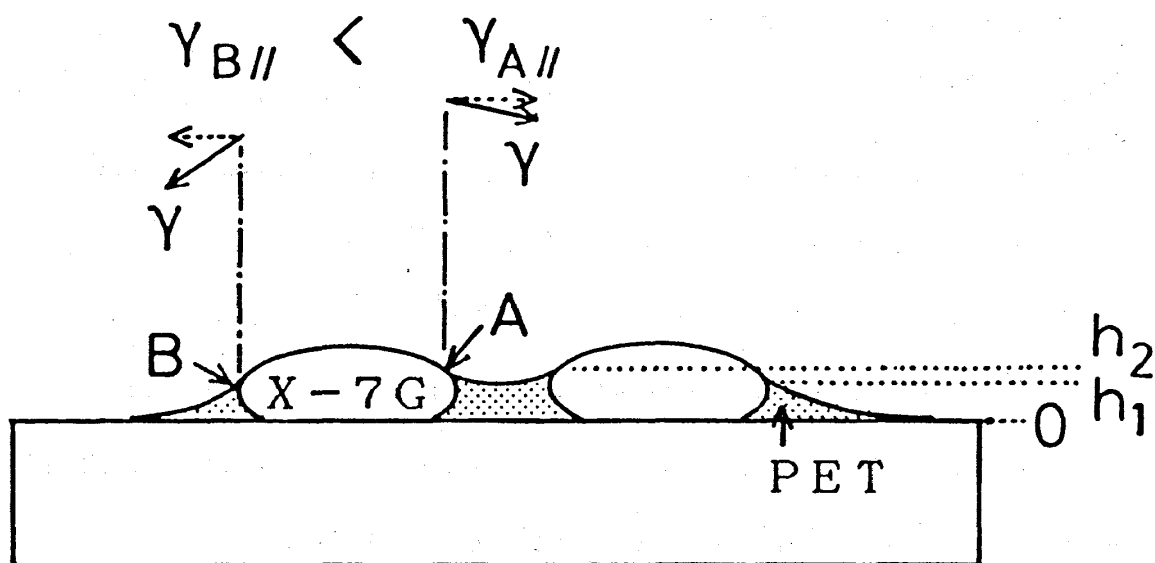


図6. ドロブレット断面の模式図

従って、図6に示す様に、X-7Gの形が楕円体であることから、X-7GとPETの接触点Aでの高さ： h_2 は、Bでの高さ： h_1 より高いので、PET表面の傾きはBの方が大きくなり、PETと大気間の表面張力の水平成分は、ドロブレットの内側(A)の方が大きくなる。表面張力の水平成分は、 $\gamma_{A//} > \gamma_{B//}$ となり、ドロブレット間に引力が働くことになる。

もう一つの引力は、中間のPETが周囲のPETよりわずかに高い位置にあるために、大気圧の効果により内側に（ドロブレットが合体する方向）圧力がかかることから生じる。これは、2枚の平行ガラス板が水の中に浸かっている場合に於て、ガラス板の間隔を狭める圧力であり、重力の効果である。

そこで、X-7G/PET混合系の相分離に於ける重力の影響を調べてみた。一つの試料を2つに切断し、一方を上下逆さまにして相分離させ、もう一方は何もせずそのまま実験し両者を比べてみた。この実験に使用した試料は、重力の影響を比較

的大きく受けるであろうと予想される、4wt%:約 $20\mu\text{m}$ の厚い試料である。この実験の結果は、両者の違いは殆どなく、ドロブレットの合体も起こり、重力の影響は殆ど存在しなかった。従って、ドロブレットの合体に関与しているのは、PETがX-7Gドロブレットと接触している内側の点Aと外側の点BでのPETと大気間の表面張力の水平成分の差が主であると考えられる。大きなドロブレットに比べると、小さなドロブレットが周囲のPET表面を釣り上げる効果は少ない。従って、大きなドロブレットの方が、いま問題にしている表面張力の水平成分の差は大きいと考えられる。表面張力の効果により合体するドロブレットは、周囲のPETを十分に釣り上げられるだけの大きさを持ったドロブレットである。

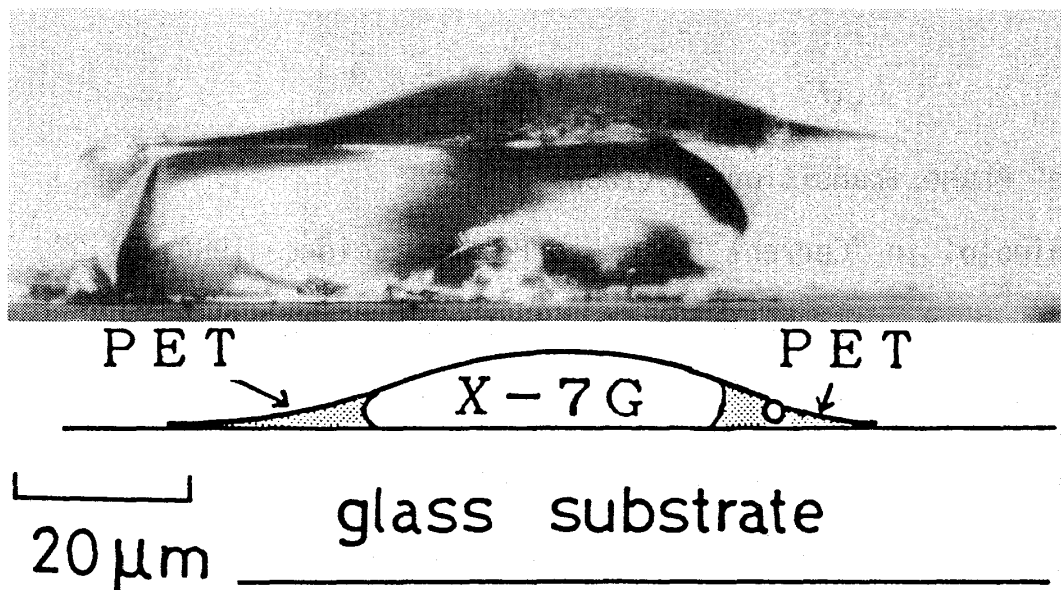


図7. 大きなドロブレットの周囲に浮かぶ微少なドロブレット (3wt%の試料)

大きなドロブレットのごく近傍に存在している微少なドロブレットは、図7に示すように、釣り上げられたPETの中で球状になって浮いているだけであって、周囲のPET表面を釣り上げてはいない。従って、もし近くに大きなドロブレットが存在すれば、微少なドロブレットはごく近傍にいるのになかなか合体できないにもかかわらず、2つの大きなドロブレットは合体する。以上の考察から、ドロブレットの動く方向は、お互いに引き合う方向であり、孤立したドロブレットは動かないことがわかる。

§ 4. まとめ

Iの時間領域のパターンを画像解析した結果、当初予測されていた、時間発展の自己相似性は厳密には存在しないことがわかった。また、IIIの時間領域でのドロプレットの合体は、X-7Gが丸くなることにより周囲のPETを釣り上げ、近くに別のドロプレットが存在すると、PETと大気間の表面張力によりドロプレット間に引力が生じるからであることがわかった。

この系の相分離には、X-7G, PET, ガラス, 大気, 相互間の界面張力が、いずれの時間領域でも、その動力学に関与していると考えられる。今後の課題として、“ぬれ”の効果を考慮して、この相分離過程を研究する必要がある。

References

- 1) T. Nose: Phase transitions 8 (1986) 245.
- 2) T. Hashimoto: in "Current Topics in Polymer Science 1984 Vol.2", edited by R. M. Ottenbrite, L. A. Utraki and S. Inoue, Hanser Munich, New York P199.
- 3) T. Hashimoto: Phase transitions 12 (1988) 47.
- 4) A. Nakai, T. Shiwaku, H. Hasegawa and T. Hashimoto: Macromolecules 19 (1986) 3008.
- 5) H. Hasegawa, T. Shiwaku, A. Nakai and T. Hashimoto: in "Dynamics of Ordering Process in Condensed Matter", edited by S. Komura, Plenum Press (1988) 457.
- 6) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: J. Chem. Solids 19 (1961) 35.
- 7) K. Kawasaki and T. Ohta: Prog. Theor. Phys. 59 (1978) 362.
- 8) K. Kawasaki: Anny. Phys. (N. Y.) 154 (1984) 319.
- 9) D. E. Siggia: Phys.Rev. A20 (1979) 595.

- 10) K. Binder and D. Stauffer: Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 1006.
- 11) K. Binder: Phys. Rev. B15 (1977) 4425.
- 12) H. Orihara and Y. Ishibashi: J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 2151.
- 13) T. Nagaya, H. Orihara and Y. Ishibashi: J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 3086.