

32. 高分子系の相分離

山口大教育 古川浩

高分子流体は低分子流体と違ってその分子量の巨大さのため特徴ある振舞いが期待される。しかし相分離の動力学においてはかならずしもその特徴が掴み切れてはいない。相分離で問題にされる特徴的長さ R が高分子の大きさに比べて十分大きいと、分子量の特徴が現れにくいとも考えられる。しかし果してそうであろうか。高分子の粘性は分子量の3.4乗で増加することが知られている。これは高分子間の絡み合いによるものである。従って、単純に試算して、monomer（あるいはセグメント）が1000個集まって出来た高分子の粘性は低分子のそれよりおよそ10の10乗倍大きいことになる。一方、高分子と高分子の界面はものによって違いはあるものの、およそ20オングストローム程度である。これはmonomerのたった3個分に過ぎない¹。高分子がランダム鎖と見なせることから考えて、界面は極めて薄いと言えるであろう。従って高分子の界面では異なる相の（異なる種類の）高分子同志は全く絡み合っていないか、或は僅かに絡み合っている程度であろう。その結果、界面での異分子間粘性は低分子の（単に摩擦による）粘性に近いと予想される。つまり界面における粘性は内部のそれより10の十数乗倍小さい。事実、例えば、ゴム粘土とプラスチック板とは摩擦はあるものの、滑るのである。このようなことは低分子流体では考えられないことであり、まさに高分子のミクロな性質がマクロに現れたと言えるであろう。

この性質が相分離において現れることは無いであろうか。最近、橋本達²は高分子の相分離において低分子とは異なる振舞いを観測している。すなわち、ドメインの半径 R の時間変化が、低分子のとき観測される t -linear ではなく、時間のべきがおよそ0.5と0.75の間にある。講演者はこのことが界面の滑りからくるものと予想し、ドメインの成長則を調べた³。その結果、一般に界面が滑る流体の相分離では、ドメインの平均半径 R が時間と共に t^c ($c < 1$) と変化することが分かった。更に、具体的なモデルを用いて $0.6 < c < 0.8$ を得た。この c の値は実験と比べて概ね良好である。界面の滑りが効果的か否かは界面の摩擦係数、内部の（バルク）粘性及びドメインの大きさによって決まる。界面の摩擦が大きか、ドメインのサイズが大きいか、あるいは内部の粘性が小さければ相分離は低分子流体のものと本質的に同じで、成長則は t -linear となる。

参考文献

1. E. Helfand and A.M. Sapse, J. Chem. Phys. 62, 1327 (1975).
T. Hashimoto, M. Shibayama and H. Kawai, Macromolecules, 13, 1237 (1980).
2. T. Hashimoto, Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter, ed. S. Komura and H. Furukawa, (New York: Plenum Press, 1988).
3. H. Furukawa, preprint.