

二成分高分子混合系の脱混合過程に関する研究

— 非臨界組成における研究〔Ⅱ〕 —

京大工 竹中 幹人・橋本 竹治

1) SBR (スチレン-ブタジエン ランダム共重合体) / PB (ポリブタジエン) 二成分高分子混合系において、非臨界組成混合系を作製し、その脱混合状態を時分割光散乱法によって観測した。その結果、脱混合初期過程に於て臨界組成のものと同様に、Cahnの線型化理論が比較的長いタイムスケールで成立することが観察された。線形化理論による解析により、非臨界組成の系の脱混合初期過程に於ける特性パラメーターを得て、臨界組成のものと比較を行った。また脱混合中・後期過程においては、散乱光強度の極大値 $I_m(t)$ 及び極大を示す波数 $q_m(t)$ と時間 t の両対数プロット、及びスケール関数の解析により非臨界組成の脱混合機構の特異性を調べた。

2) 用いた試料は、SBR1 ($M_w = 11.8 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.18$)、PI55 ($M_w = 54.6 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.02$) であり、組成は臨界組成のものとして SBR1/PI55 = 50/50 (wt/wt)、非臨界組成のものとして 30/70、20/80 (wt/wt) のものを用いた。混合試料はトルエン溶液より成膜した。この SBR1/PB55 混合系は、UCST 型相図を有し、室温付近では相分離している。そこで、作製した試料を機械的混練によって混合均一化し、直ちに一定の温度に T_{jump} させ、ステップスキャン式自動光散乱装置 (He-Ne レーザー) を用いて脱混合の様子を測定した。濁度補正及びレーザー出力補正を行った。

3) Fig.1 に非臨界組成の例として、

30/70、60℃での脱混合過程の光散乱プロフィールを示す。Fig.1(c)に示すような非臨界組成の脱混合初期過程においても、線形化理論による近似が成立ち、その

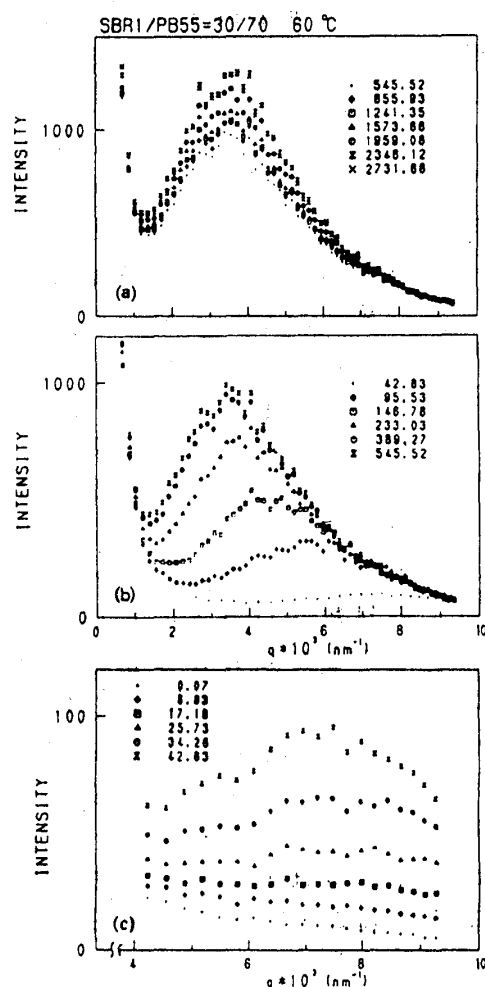


Fig.1 Time evolution of Light Scattering profiles of SBR1/PI55=30/70 at 60 °C.

Table 1 Characteristic Parameter of Early Stage at 60 °C

Blend Sample	D_{app} (nm^2/sec)	$q_m(t=0) \times 10^3$ (nm^{-1})
20/80	7.1	8.1
30/70	11.9	8.3
50/50	13.4	9.5

Demixing Mechanism of Binary Polymer Mixtures of SBR/PB
: Studies in the Demixing Process of Off-Critical Mixtures
Mikihito Takenaka, and Takeji Hashimoto
Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering
Kyoto University, Kyoto 606 JAPAN.

解析より特性パラメーターである見かけの拡散係数 D_{app} 及び最大成長速度をもつ波数 $q_m(t=0)$ を求めることができた。60℃におけるそれらの値を、臨界組成のものと示したのが Table.1 である。表をみると、非臨界組成の $D_{app}, q_m(t=0)$ の値は、臨界組成のものと比較して、小さい値となっている。これは、非臨界組成の quench depth が、臨界組成のそれに比べて小さいためと考えられる。非臨界組成の脱混合中・後期過程においては、Fig.1(a) にしめすように、臨界組成のものと異なる点がみられた。臨界組成の脱混合中・後期過程過程は、時刻 t における散乱関数の極大値を示す波数 $q_m(t)$ 及び極大値 $I_m(t)$ は、ベキ乗則に従う時間発展を有する。

$$q_m(t) \sim t^\alpha \quad (1), \quad I_m(t) \sim t^\beta \quad (2)$$

ところが、非臨界組成のものは、その時間発展の途中で相分離の成長が停止してしまう現象がみられた。時刻 t における散乱関数の極大値を示す波数 $q_m(t)$ の時間変化をしめす両対数プロットを用いて、組成が 30/70 のものにおける相分離の成長の停止の温度依存性をみたのが Fig.2 であり、60℃における組成依存性をみたのが Fig.3 である。これらより、この相分離の成長の停止は、組成が偏るほど、また相分離温度が高くなるほど、揺らぎの波長が小さいところで起こることがわかった。

この相分離の成長の停止と構造がどのようにかわりがあるのかを調べるために(3)で示されるスケーリング関数 $F(q/q_m, t)$ による解析をおこなった。

$$F(q/q_m(t), t) = q_m^3 I(q/q_m(t), t) \quad (3)$$

Fig.4 に $F(q/q_m(t), t)$ vs. $x(=q/q_m(t))$ の両対数プロットを、I. 濃度揺らぎがまだ共存組成に達せず揺らぎの波長と振幅が成長してゆく領域、II. 濃度揺らぎが共存組成に達しゆらぎの波長のみが成長してゆく領域、III. ゆらぎの成長が止まってしまう領域、の三つにわけプロットしたものを示す。I の領域をみると、 $F(q/q_m(t), t)$ は重ならず、ゆらぎがまだ共存組成に達していないことがわかる。II の領域をみると、ピーク位置の強度が一定となり、一見重なっているようにみえるが、 $x > 1$ の広角側では、傾きがだんだんとゆるやかになってきており、広角側では重なっていない。そしてIIIの領域において、 $F(q/q_m(t), t)$ は重なり、普遍関数が得られていることがわかる。界面の状態の変化をみるために Fig.4 のプロットより $x > 1$ の両対数のグラフでの広角側の傾きの時間変化をみると、領域 I から II にかけて -7 から -3.5 へと大きく変化

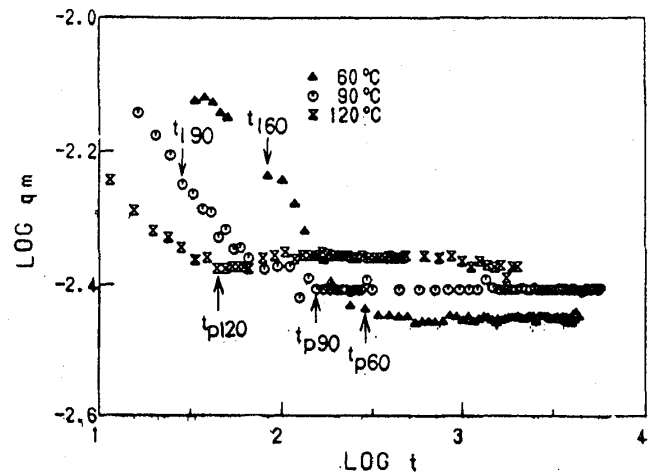


Fig.2 Time dependence of q_m of SBR1/PI 55=30/70 at various temperatures.

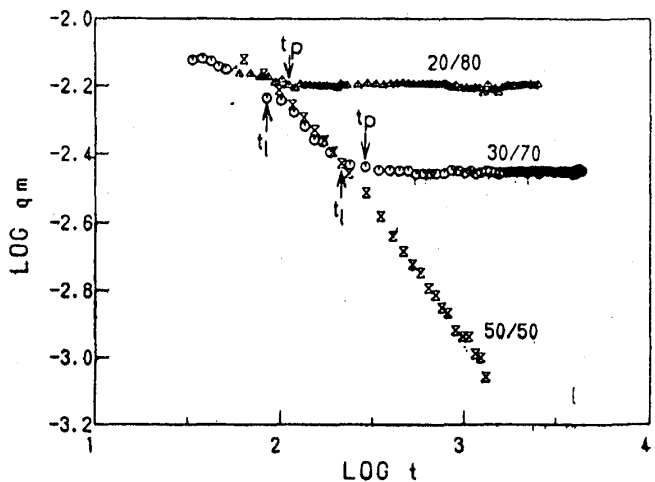


Fig.3 Time dependence of q_m for various mixtures at 60°C.

していることがわかった。FURUKAWAによると、パーコレーション領域でのスケーリング関数 $S(x)$ は、

$$S(x) \sim x^2/(3+x^8) \quad (2)$$

と表され、 $x>1$ の領域においてスケーリング関数は、界面が入り組んだ状態を反映した x^{-6} 依存性をもつことが示されている。一方、クラスターの粗大化による成長におけるスケーリング関数は、

$$S(x) \sim x^2/(2+x^6) \quad (3)$$

と表され、 $x>1$ の領域においてスケーリング関数は、界面がなめらかな状態を反映した x^{-4} 依存性をもつことが示されている。IからIIの領域において -7 から -3.5 へと変化しているのは、非臨界組成において、初期過程を経て、はじめは、臨界組成のものと同様に、二相がbi-continuousな構造によって粗大化していくが、その途中で少数相がパーコレーションネットワークを維持できなくなり、ネットワークがきれて、クラスター構造へと変化する、パーコレーション-クラスター転移を起こしているのではないかと考えられる。これを、 q_m の時間発展のべき乗数の変化からも考察してみる。実験結果からは、SBR1/P 55=30/70, 60℃における q_m の時間発展のべき乗数は、成長の停止前の $\beta=3\alpha$ の成り立つ領域で $\alpha=0.45$ であるが、成長の停止後は、 $\alpha=0$ であるという結果が得られている。理論においては、パーコレーションネットワークにおける成長則としてSiggiaの成長則がある。これは、ネットワークが切れて切れた両側のネットワークが成長していくのをモデルとして $q_m \sim t^{-1}$ を導いている。また、クラスターにおける成長則としてBinder-Stauferの流体におけるクラスターの拡散・合体による成長をモデルとして $q_m \sim t^{-1/3}$ を、またLifshitz-Slyozovは、固体において蒸発・凝集による成長をモデルとして $q_m \sim t^{-1/3}$ を導いている。つまり、理論においては、パーコレーションにおける成長よりもクラスターによる成長のほうが遅い指数をみちびいている。その意味では、パーコレーションからクラスターへ転移し、成長が遅くなったと考えるのとは一致する。しかし、その指数が異なっており、それについては、現在検討中である。

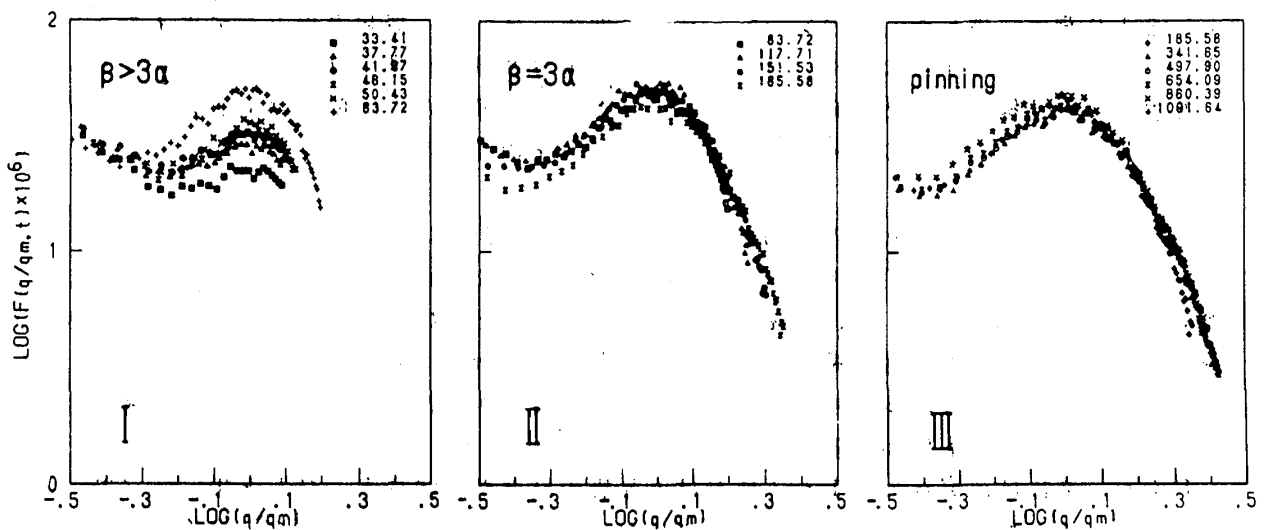


Fig.4 Scaling function $F(q/q_m(t), t)$ vs. $q/q_m(t)$