

高分子溶液系における動的相図の分子量依存性

東京大学 生産技術研究所 小山 岳人¹、田中 肇

高分子溶液系における相分離現象では、相図の不安定領域内においてある条件が満たされると、高分子の粘弾性が相分離パターンに影響を与え、粘弾性相分離現象が発生する。粘弾性相分離現象が発生すると、少数相であるはずの高分子リッチ相が連結したネットワーク状の相分離構造を形成する。ところで、通常の相分離現象における発展様式は、しこみの濃度で決まる。しかし高分子溶液系においては、動的非対称性によってもたらされる過渡的ゲルの形成のために、相図における不安定領域での相分離パターンの時間発展は、しこみ濃度では決まらない。そこで、不安定領域内におけるパターン形成過程の動的な特徴の違いから、過渡的ゲルが形成される領域を明確にして動的な相図を作成し、その分子量依存性を明確にすることを目的とした研究を行った。

高分子溶液系として PS/DEM (polystyrene/diethyl malonate) 系を用いた。PS の分子量を 40 万、80 万と 380 万の 3 種類の系を使用した。各分子量の溶液に対し、高分子濃度の条件として、臨界点近傍から高濃度側での実験結果について比較を行った。実験には位相差顕微鏡を用い、相分離パターンの時間発展を観測した。この測定により、ネットワーク状パターンが現れた温度を粘弾性の発現温度 T_t として決定した。いくつかのしこみ濃度に対し T_t を測定することで、 T_t 曲線を得た。

測定した相分離温度と、 T_t を表示したのが、図 1 である。図 1 では、換算温度 $\tau = N^{1/2}(T_c - T)/\Theta$ と換算濃度 $\psi = \phi/\phi_c$ によりスケールし、異なる分子量の溶液系の結果を全て重ね合わせている。 T_t 曲線よりも低温側で、粘弾性相分離に特有のネットワークパターンが現れる。この T_t 曲線の、相図上の特徴として、1. 測定範囲内で、 $\tau_t = N^{1/2}(T_c - T_t)/\Theta$ は、 $\tau_t = \alpha\psi + \beta$ のように直線的であること、2. この直線の傾き α は負の値をとり、高濃度ほど深いクエンチを行うことによってネットワーク状パターンが現れること、3. 共存曲線と、 T_t 曲線との交点の濃度 ϕ_t は、臨界組成 ϕ_c よりも低濃度側で交差すること ($\phi_t \sim 0.6\phi_c$) である。3 つの分子量の共存曲線と T_t 曲線は、測定範囲内でほぼ一致した。これは、粘弾性相分離現象の発現条件が、異なる分子量の溶液間で等しいことを意味している。この起源については、当日議論する。

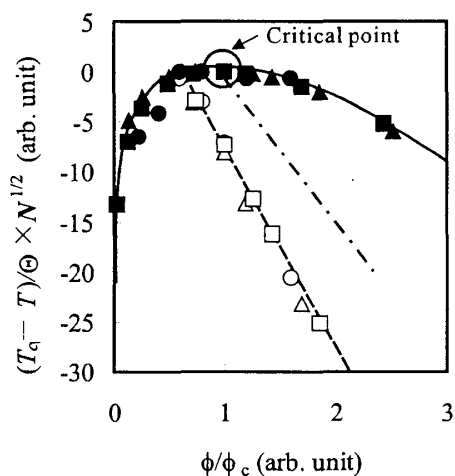


図 1: PS/DEM 系の相図、円: $M_w = 3.86 \times 10^6$ 、三角: $M_w = 7.09 \times 10^5$ 、四角: $M_w = 4.86 \times 10^5$ 、黒点: 相分離温度、白抜き点: T_t 、実線: 共存曲線、点線: T_t 曲線、一点鎖線: 対称線

¹ E-mail: tkoyama@iis.u-tokyo.ac.jp