

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

## 高分子溶液系における粘弾性相分離現象の研究

氏名 小山岳人

粘弾性相分離現象とは、高分子溶液系や、一方の分子のガラス転移点に近い場合の高分子混合系のように、分子運動性の高い分子と低い分子との2成分混合系(動的に非対称な系)において発生する相分離現象である。粘弾性相分離のパターン形成の特徴は、実験条件からは少数相であるはずの遅い分子の濃厚な相(遅い相)が系全体に連結したネットワーク構造をとること、そしてその構造の形成過程で遅い相が過渡的にゲル状態となり、体積収縮を起こす、ということである。これは、これまでの2成分流体系の相分離現象における、自己相似的な相分離構造の発展や、界面ダイナミクスによる構造の成長、という特徴とは全く異なる。そして、粘弾性相分離パターンの形成ダイナミクスや、メカニズムは分かっていない部分が多く存在する。

今回の対象である、高分子溶液系の相分離現象では、臨界温度からのクエンチが浅い場合はこれまでの2成分流体系の特徴を持った相分離構造が現れるが、深くなった場合には粘弾性相分離特有の少数相である高分子リッチ相が連結したネットワーク構造を発現する。この流体的相分離と粘弾性相分離との遷移温度  $T_i$  によるダイナミクスの変化は、高分子と溶媒分子の動的非対称性を強く反映しており、よって深いクエンチでの過渡的ゲルの形成メカニズムに深く関わり、研究を行った。

高分子は単分散 polystyrene(PS) を使い、溶媒は diethyl malonate(DEM) を用いた。PS の分子量は、20 万~850 万のものを6種類選択して試料を作成した。相分離過程は、位相差顕微鏡を用いて観測し、顕微鏡像は CCD カメラによって撮影した後、パーソナル

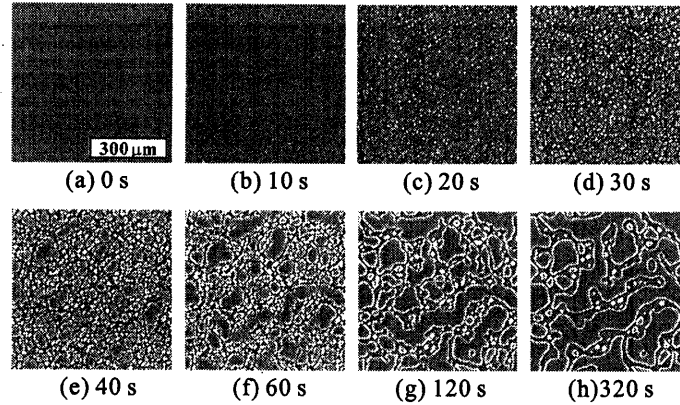


図 1: 粘弾性相分離現象におけるパターン形成過程;PS 分子量: $7.06 \times 10^5$ ,PS 濃度:4.98wt%PS, 温度:11 °C

コンピュータに取り込み、デジタル画像処理を施した。これにより、粘弾性相分離現象のモルフォロジーの特徴や、時間変化のダイナミクスの特徴を定量的に抽出した。

$T_i$  を測定するために、次のような 3 つの方法を用いた。第 1 には、ある温度を超えると顕著になり粘弾性相分離特有のネットワークパターンが現れる温度を  $T_i$  とする方法である (図 1)。

第 2 には、顕微鏡画像から散乱関数を計算し、そのピーク強度とピーク波数の時間変化を測定し、ダイナミクスの変化から  $T_i$  を測定する方法である。 $I_{max}$  の時間変化 (図 2) は、ある温度を超えて深いクエンチを行った場合には、 $I_{max}$  の時間変化にプラトーが現れることが分かった。 $q_m$  の時間変化にも同じ温度でプラトーが現れた。これは、ある温度より低温では、構造の成長過程において、成長が停止する時間帯があることを示す。このプラトーは、高分子リッチ相が過渡的にゲル化し、系内に現れた相分離構造の変化をとめてしまったために現れたと考えられる。

第 3 には、ダイナミクスの速さに関する特徴を温度に対し測定する方法である。溶媒リッチ相が現れるまでの時間 (incubation time: $t_i$ ) を、図 3 に示すように、それぞれの分子量の  $t_i$  の曲線には、極小点が存在する。極小点より高温側では  $t_i$  は、温度の下降とともに小さくなり、一方、極小点より低温側では温度とともに上昇していく。これは、高温側では界面ダイナミクスが主要なプロセスであることを意味し、低温側では弾性緩和の効果が現れていると考える。そこで、この極小点を  $T_i$  と定めた。

3 種類の 방법으로測定した  $T_i$  を図 5 にプロットすると、ほぼ一致するという結果を得た。また、 $\Theta - T_i \propto N^{1/2}$  であり、 $T_c$  と同様の分子量依存性を示すことが明らかとなった。そして、 $T_i$  の直線を  $N$  が無限大の極限に外挿すると、 $\Theta$  温度 (分子量無限大での  $T_c$ ) に一致する。この結果は、分子量無限大の極限では、通常の相分離現象が発生しないことを意味する。

さらに、 $T_i$  よりも低温の領域である温度を超えると、高分子リッチ相は粘性を失い、亀裂を走らせるように分離するという特徴をもったパターン (ゲルの破壊パターン) が現

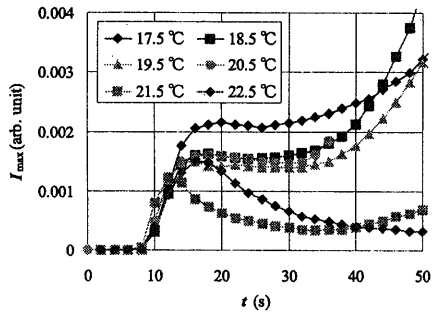


図 2: 散乱関数のピーク強度  $I_{max}$  の時間変化; PS の分子量:  $1.09 \times 10^6$ , 濃度: 2.98wt%PS

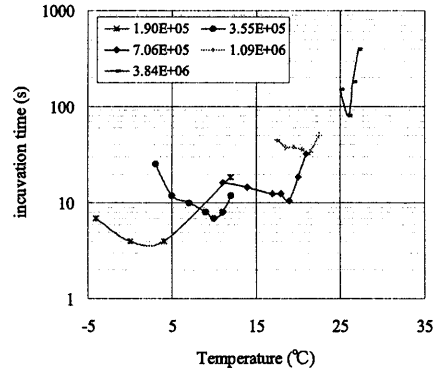


図 3: incubation time の温度依存性

れた。相分離過程における高分子リッチ相の面積の時間変化をプロットすると(図4),  $T_t$  以下では, その変化の速さが遅くなっていくことを示すが, ゲルの破壊パターンが現れると, 逆に早くなる。そこで, ゲルの破壊パターンが現れ,  $T_t$  以下でのダイナミクスが早くなる温度を  $T_{gel}$  とさため, 図5にプロットした。  $\Theta - T_{gel} \propto N$  であり,  $T_t$  の場合と同様に,  $N$  が無限大の極限で  $\Theta$  温度に一致することが明らかとなった。

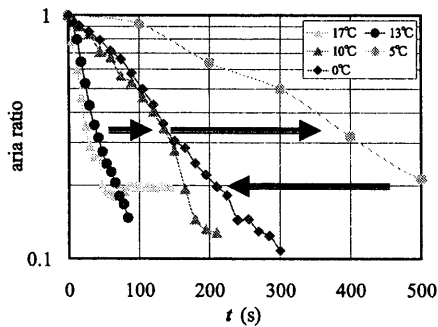


図 4:  $T_t$  以下での高分子リッチ相の面積分率の時間変化, PS 分子量:  $7.06 \times 10^5$

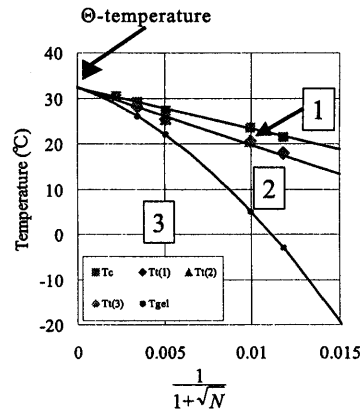


図 5:  $T_c, T_t, T_{gel}$  の分子量依存性; 図中の番号は, 発生する相分離様式の違いを表す; 領域 1: 流体的相分離; 領域 2: 粘弾性相分離; 領域 3: ゲルの破壊

さて, 過渡的ゲルが形成される原因は, 相分離とともに高分子間に働く引力相互作用が, ミクロなネットワークを形成することであり, このネットワークの架橋部分は結合と解離を様々な場所で繰り返すものとする。相分離の過程で, 結合が切れると高分子の形態は平衡状態へと移っていくために時間とともに内部応力は緩和され, モルフォロジーも滑らかな界面へと変化していく。  $T_{gel}$  以下では, ネットワークの架橋部分の密度が高く, 物理ゲルに近く, 同時に相分離による駆動力も強くなるため, 高分子リッチ相は収縮の過程で亀裂を走らせるようなパターンを出現させると考える。このため, 分子量の大

きいものほど、他の分子との結合が起こり易く、同時に運動性も低いため、 $\Theta - T_t$ ,  $\Theta - T_{gel}$  が小さくなると説明できる。

さらに、濃度の違いがモルフォロジーに与える影響を測定し、2つの遷移温度  $T_t$ ,  $T_{gel}$  の濃度依存性を測定した。なぜなら、高分子溶液系における高分子鎖は、良溶媒中において、希薄な溶液では、高分子鎖はそれぞれ孤立しているが、濃厚な溶液では、互いに重なり合っている、という高分子鎖間の接触度合の違いが、粘弾性相分離のパターン形成に影響を与えると予想できるためである。

試料は、これまでと同様に PS/DEM 系を使用した。ただし、濃度依存性を測定するために、PS 分子量を  $7.06 \times 10^5$  に限定した。実験に使用した試料は、0.5wt%PS から 6.87wt%PS までの 7 種類について測定を行った。

測定の結果、相図上において、相分離パターンに粘弾性の効果が現れる温度  $T_t$  の曲線は、2.91wt%PS よりも低い濃度では、濃度の上昇とともに上昇することが確かめられた。一方、2.91wt%PS 以上の濃度では、濃度の上昇とともに下降することがわかった。相図上の  $T_{gel}$  曲線は濃度が高くなるとともに、上昇していく。

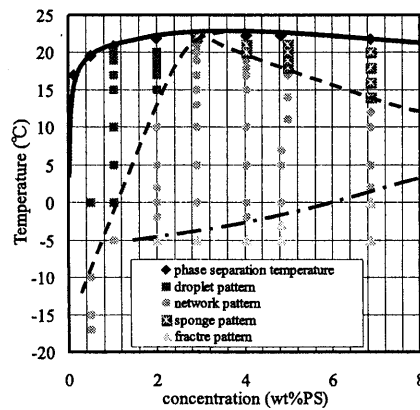


図 6: 相図内での相分離パターンの分類 (PS 分子量:  $7.06 \times 10^5$ ); 実線: 2 相共存曲線; 破線:  $T_t$ ; 一点鎖線:  $T_{gel}$

低濃度では高分子鎖は孤立しているため、相分離の発生した瞬間に分子自体が収縮し、微粒子状になり、これが数珠状に連結してネットワークを形成すると考えるが、分子間の距離は濃度が低いほど大きく、低い温度での強い相互作用が必要となるため、濃度が低くなるほど  $T_t$  は下降する。一方、高濃度側では、分子鎖は互いに重なり合っているため、相分離の瞬間に分子間の結合によるネットワークが形成されると考える。ゆらぎの増強の過程で、しこみ濃度が低濃度であるほど高分子に働く相分離の駆動力は強く、高分子リッチ相の変形は早く行われるので、高温で分子間の結合、解離のプロセスが早くても、相分離の速度の方が早いために、高分子リッチ相の内部応力が引き出される。高分子濃度が高くなるほど高分子リッチ相の連結性が高くなるため、高分子リッチ相に加わるドライビングフォースは小さくなり、速度は遅くなる。このために高濃度側では、濃度の上昇とともに  $T_t$  の曲線は下降すると説明できる。