

高分子ブレンド系におけるスピノーダル分解



研究ノート

佐藤尚弘*

1. はじめに

2成分混合系が1相領域から温度や圧力を変えることにより相溶限界を越えると相分離が起こる、この相分離の動力学はこれまでに学術的および工業的両面から興味を持たれてきた。学術的には非平衡統計力学の基本的問題として多くの理論が提出され¹⁾、工業的には合金や高分子ブレンド系のモルフォロジー制御への利用から注目されてきた(合金や高分子ブレンド系の力学的性質は系のモルフォロジーに著しく依存するので、その制御は工業的に有用な素材の開発における重要な因子である)。

相分離の動力学は準安定領域で起こる核形成・成長過程と不安定領域で起こるスピノーダル分解の2種に分けられる²⁾。準安定領域では小さい濃度ゆらぎは熱力学的に不安定で減衰してしまうが、核と呼ばれる大規模な“ゆらぎ”が極めて稀な確率で現れるとそれは成長することができ、相を形成する(核形成・成長過程)。これに対し不安定領域では小さい濃度ゆらぎでも自発的に増大して2つの相になる(スピノーダル分解)。

本稿ではスピノーダル分解についての理論を紹介した後、重水素化ポリスチレン(PSD)とポリビニルメチルエーテル(PVME)という151℃に下限臨界相溶温度を持つ高分子ブレンド系(温度を上げると相分離する系)のスピノーダル分解に対する時間分割光散乱実験について述べ、これまでに提出されている理論と比較する。

2. 理 論

スピノーダル分解の理論はまずCahnとHilliard³⁾

によって1959年に提出され、後にCook³⁾によって熱ゆらぎに関する修正が行われた(以下これをCHC理論と呼ぶ)。彼らは過程の極初期においてのみ成立することが期待される線型化近似を使い、スピノーダル分解を起こしている系からの散乱光強度 $I(q, t)$ (q は散乱ベクトルの絶対値、 t は時間を表す)に関する次のような運動方程式を得た。

$$\frac{\partial I(q, t)}{\partial t} = -2Mq^2 \left[\frac{\partial^2 f}{\partial \phi_0^2} + 2Kq^2 \right] \times I(q, t) + 2Mq^2 k_B T \quad (1)$$

ここで M は易動度、 $\partial^2 f / \partial \phi_0^2$ は自由エネルギー密度の濃度に関する2次微係数、 K は濃度勾配エネルギー密度係数、 k_B はBoltzmann定数で T は絶対温度である。これは線型方程式なので解析的に解け、

$$I(q, t) = I_\infty + (I_0 - I_\infty) e^{2R(q)t} \quad (2)$$

なる解が得られる。但し、 I_∞ は熱ゆらぎに起因する散乱光強度、 I_0 は $t=0$ での散乱光強度、 $R(q)$ は、

$$R(q) = -Mq^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi_0^2} + 2Kq^2 \right) \quad (3)$$

で定義される生長速度を表す。

先に述べたようにCHC理論はスピノーダル分解の初期にしか適用できない、これに対し、Langer, Bar-on, とMiller⁴⁾はある非線型効果を考慮してCHC理論を修正した(LBM理論)、彼らの $I(q, t)$ に関する運動方程式は、

$$\frac{\partial I(q, t)}{\partial t} = -2Mq^2 [A(t) + 2Kq^2] I(q, t) + 2Mq^2 k_B T \quad (4)$$

で与えられる。ここで $A(t)$ は時間のみの関数、この式は非線型方程式であるため解析的に解を求めることはできない。しかしながら各時間における生長速度を

*佐藤尚弘 (Takahiro SATO), 大阪大学理学部, 高分子学科, 助手, 理学博士, 高分子物理化学

$$\hat{R}(q, t) = \frac{1}{2} (\partial \ln [I(q, t) - I_\infty] / \partial t) \quad (5)$$

で定義するとよい近似で

$$\hat{R}(q, t) = -Mq^2 [A(t) + 2Kq^2] \quad (6)$$

なる関係式が成立する。t→0ではA(t)は∂²f/∂φ²に等しくなるのでR̂(q,t)はR(q)と等価となる。

3. PSD/PVMEブレンド系のスピノーダル分解

実験に使用したPSDとPVMEの試料の分子量はそれぞれ4.02×10⁴と2.10×10⁴であった。この2試料を混合し、PSDの体積分率0.19（臨界組成）のフィルム状の測定用サンプルを調製した。このサンプルを低温から高温に温度ジャンプさせて相分離を起こさせ、その時の散乱光強度をフォトダイオードアレイを使ってqおよびtの関数として求めた。

図1 ポリスチレン/ポリビニルメチルエーテルブレンド系からの散乱光強度のq依存性。右上の数字は温度ジャンプ後経過した時間t。

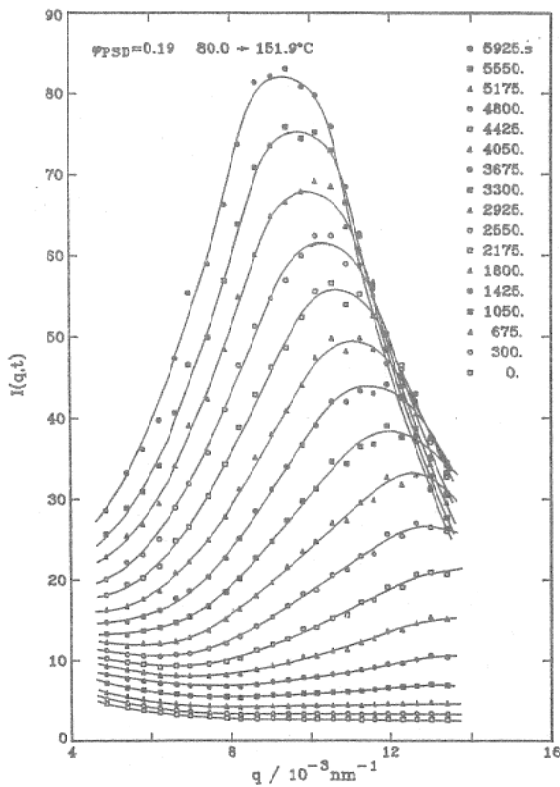


図1には80.0から151.9°Cに温度ジャンプさせたときの異なる時間におけるI(q,t)のq依存性を示す。t=0sのときにはI(q,t)は弱く、測定q範

囲内ではピークは存在しない。しかしスピノーダル分解が進行するに伴い、強度は強くなりまたピークが現れるようになる。そしてそのピークは時間と共にqの小さい方へ移動している。これらの特徴は高分子ブレンド系だけに限らず、合金や低分子2成分流体系などのスピノーダル

図2(a) 散乱光強度の時間依存性。図中の数字は散乱角θを表す(q=(4π/λ)sin(θ/2); λは光の波長)。

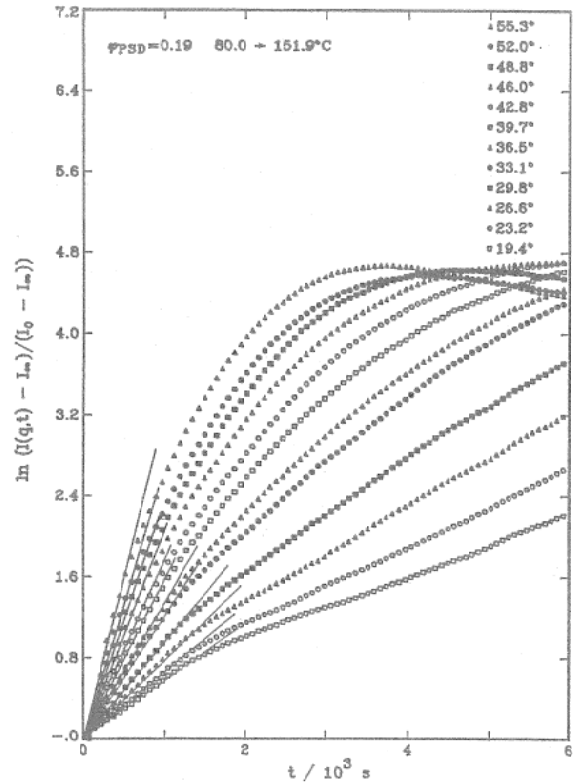
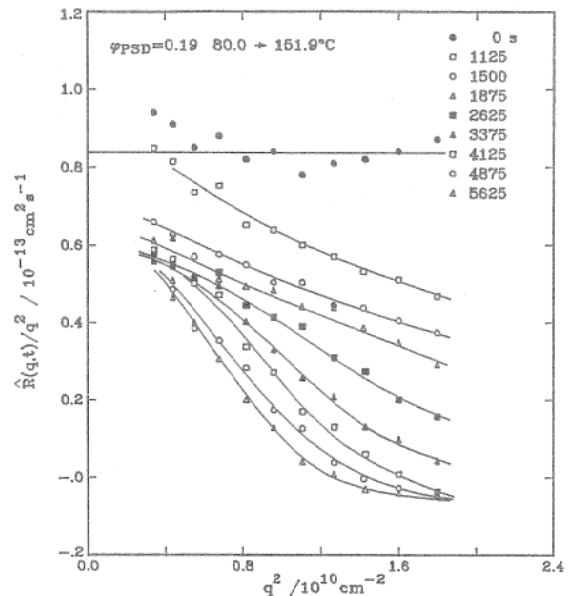


図2(b) R̂(q,t)/q²対q²のプロット。R̂(q,t)は式(5)で定義される生長速度。



分解でも見いだされる一般的な現象である¹⁾

異なる q についての $I(q, t)$ の時間依存性は図2(a)に示した。但し縦軸として $\ln\{[I(q, t) - I_\infty] / [I_0 - I_\infty]\}$ をプロットした(I_0 としては $t=0$ での実測の強度, I_∞ としては別の解析法より求めた値を使用した)。また図2(a)中の曲線の各時間における勾配から生長速度 $\hat{R}(q, t)$ を求め(式(5)を参照), $\hat{R}(q, t)/q^2$ を q^2 に対してプロットしたのが図2(b)である。図(a)において $t < 600$ sでは測定した全ての角度についてのデータ点はそれぞれある直線に従っており, その勾配はほぼ q^2 に比例していることが図(b)の黒丸よりわかる。高分子ブレンド系に対する式(3)中の K は de Gennes⁵⁾により極めて小さい量であることが理論的に見積もられている。このことを考慮に入れると図2(a), (b)の $t < 600$ sにおけるデータは式(2)および(3)によく従っており, この時間領域ではCHC理論が成立していると結論できる。

これに対し図2(a)の $t > 600$ sの領域での実験点は先の直線から下にずれている。これはスピノーダル分解が進行し, CHC理論で用いられた線型化近似が成り立たなくなったことを意味している。LBM理論はCHC理論で無視されたある非線型効果が考慮されているのでCHC理論よりも広い時間領域で成立すると期待できるかもしれない。もしLBM理論が正しければ式(6)より $\hat{R}(q, t)/q^2$ 対 q^2 のプロットは切片のみが時間と共に変化し, 勾配は一定の直線に従うはずである。ところが図2(b)からわかるように実験で求めた $\hat{R}(q, t)/q^2$ 対 q^2 のプロットはCHC理論の成り立つ領域ではほぼ水平な直線に従っていたのがその領域を越えるとすぐに負の勾配を持つ直線もしくは逆S字型の曲線に従うようになる。これはLBM理論がCHC理論と同程度の初期段階で成立しなくなることを示しており, 先に述べた期待に反する結果である。この

原因としては次の事柄が考えられる。

- (1) 濃度ゆらぎが生長すると濃度勾配が急になり, 勾配エネルギー密度係数 K はもはや定数ではなく濃度勾配の関数と見なさなくてはいけなくなる。
- (2) ゆらぎの増大により易動度 M の局所濃度依存性が無視できなくなる。

これらの効果は散乱強度に関する運動方程式に新たな非線型性をもたらすが, LBM理論を含めこれまでの理論では考慮されていなかった。

4. おわりに

以上述べたようにスピノーダル分解の動力学については初期段階を除いては理論的基礎がまだ確立していない。特に図1のところで述べたように散乱強度曲線にピークが現れるのは物質の種類によらず一般的な現象であるが, これを現存の理論からは説明できないのである。

文 献

- 1) J. D. Gunton, M. San Miguel, and P. S. Sahni, in *Phase Transition and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, New York, 1983), Vol. 8.
- 2) J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, 31, 688 (1959).
- 3) H. E. Cook, *Acta Metall.*, 18, 297 (1970).
- 4) J. S. Langer, M. Bar-on, and H. D. Miller, *Phys. Rev. All*, 1417 (1975).
- 5) P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, 72, 4756 (1980).