高分子ブレンド界面の物理化学

高分子ブレンド界面を不均一系の熱力学により取り扱うことによって、界面厚みを支配するパラメーターが何であるかを述べ、次に散乱法による Porod 領域を用いた界面のキャラクタリゼーションの方法について述べる。最後に、散乱法を用いてスピノーダル分解における界面の時間発展を調べた結果を示す。

橋本 竹治 Takeji Hashimoto
竹中 幹人 Mikihiro Takenaka
京都大学工学部

1. はじめに

図1(a)は、臨界組成をもち、二相領域にある高分子ブレンドの相構造の断面の模式図である。この相分離構造を同定するパラメーターとしては、相分離構造の大きさ (Δ_m)、形というグローバルなパラメーターと同時に界面厚み l 、界面積または平均局所曲率半径 R_m というローカルなパラメーターがあげられる。これらのパラメーターは高分子ブレンドの物性をコントロールする重要なパラメーターであり、これらの同定は大切である。本稿では、まず高分子ブレンド界面での濃度揺らぎの空間分布が何によって支配されるのかについての理論を述べ、次に散乱法による界面の同定の方法を述べる。そしてスピノーダル分解 (SD) 過程における高分子ブレンドの界面のダイナミックスを散乱法によって測定した結果を示す。

2. 高分子ブレンド界面の熱力学

成分 A と成分 B により成り立つ高分子ブレンド系を考える。系が二相領域にあり A リッチ相、B リッ

Interface of Polymer Blends and Its Time-evolution in Phase Separation Process

チ相各相が共存組成に達しているとする。A リッチ相と B リッチ相の接する領域には、いわゆる界面領域が存在する。この界面における各成分の濃度の空間分布を明らかにするためには、濃度揺らぎを考慮した不均一系の熱力学によって界面の性質を取り扱う必要がある。Cahn と Hilliard¹⁾ はこの不均一系の熱力学を最初に低分子系の界面に対して導入した。Helfand²⁾、Binder³⁾ は、理論を高分子ブレンドの界面に対して拡張した。これらはいずれも平均場理論である。簡単化のため A 成分、B 成分の重合度 N 、初期組成 ϕ_0 ($=1/2$)、統計的セグメント長 a は等しいものとし、一次元で考えるものとする。濃度揺らぎを考慮した系の単位格子あたりの混合自由エネルギー ΔF は

$$\Delta F/k_B T = \frac{1}{s} \int dz \left\{ \frac{\phi(z)}{N} \ln \phi(z) + \frac{1-\phi(z)}{N} \ln [1-\phi(z)] + \chi \phi(z)[1-\phi(z)] + \frac{a^2}{36\phi(z)[1-\phi(z)]} [\nabla \phi(z)]^2 \right\} \quad (1)$$

となる。ここで $\phi(z)$ は点 z における A の体積分率であり、 s はシステムサイズである。安定な界面の濃度の空間分布 $\phi(z)$ は、 $\phi(z \rightarrow \infty) = \phi_{\text{coex}, \beta}$ 、 $\phi(z \rightarrow -\infty) = \phi_{\text{coex}, \alpha}$ という境界条件の下で ΔF を最小にす

橋本竹治 京都大学工学部高分子化学教室 (606 京都市左京区吉田本町) 助教授, Ph.D. (写真左)

1967 年京大大学院工学研究科修士課程修了。1970 年マサチューセッツ大 Ph.D., 1970~71 年マサチューセッツ大 Post Doctoral 研究員, 1971 年より京大工学部。専門は高分子物性, 高分子アロイの相転移, モルロジー, 物性。＜趣味＞音楽鑑賞, スポーツ (水泳, 他)

竹中幹人 同上, 博士課程在学中 (写真右)

1988 年京大大学院修士課程修了。専門は高分子物性。

＜趣味＞音楽鑑賞, 読書

図1 高分子ブレンドの (a) 相分離構造と
その (b) 散乱像

る $\phi(z)$ を求めること、すなわち変分 $\delta(\Delta F)/\delta\phi(z)=0$ を解くことによって求められる。(1) を $\phi(z)$ のかわりに次式で定義される Order Parameter $\phi(z)=(\phi(z)-\phi_0)/\phi_0$ を用いて書き換え、変分を行うと

$$\frac{\delta(\Delta F/k_B T)}{\delta\phi(z)} = \frac{1}{N} \ln \frac{1+\phi(z)}{1-\phi(z)} - \chi\phi(z) - \frac{a^2}{9[1-\phi(z)^2]} \frac{d^2\phi}{dz^2} = 0 \quad (2)$$

となる。このままでは解析的に解けないので、臨界点近傍および臨界点より離れた領域において解析的な近似解を求めてみることにする。

系が臨界点近傍においては、弱偏斥状態であり、 ϕ が小さいため ΔF は $\phi(z)$ の展開形で表されて

$$2\phi(z) + \frac{2}{3}[\phi(z)]^3 - N\chi\phi(z) - \frac{Na^2}{9} \frac{d^2\phi}{dz^2} = 0 \quad (3)$$

となる。共存組成の Order Parameter $\phi_{\text{coex},\alpha,\beta}$ は

$$\phi_{\text{coex},\beta,\alpha} = \pm \sqrt{3\chi_s/\chi} \left(\frac{\chi - \chi_s}{\chi_s} \right)^{1/2}, \quad \chi_s = 2/N \quad (4)$$

と表され、(4) の境界条件の下で (3) を解くと、

$$\phi(z) = \phi_{\text{coex},\beta} \tanh(z/l), \quad l = \frac{a}{3} \sqrt{N} \left(\frac{\chi - \chi_s}{\chi_s} \right)^{-1/2} \quad (5)$$

となる。図2に(5)で表された ϕ の空間分布を示す。このなめらかな ϕ に対して、図2の破線のように界面中央で接線を引き $\phi_{\text{coex},\alpha,\beta}$ と交わる点より、特性界面厚み l を定義することができる。この l は(5)式の l と $l_t = 2l$ の関係をもつ。臨界点近傍では $(\chi - \chi_s)/\chi_s \ll 1$ より、 $l_t \gg R_g = a(N/6)^{1/2}$ (R_g : 高

図2 界面の濃度分布

分子の回転半径) となる。また、界面の厚みは N , a , χ に依存している。

次に系が臨界点より非常に離れた A と B が強偏斥状態である場合を考えよう。この場合、 ΔF のエントロピー項がエンタルピー項に比べて非常に小さい。よって(2)の N^{-1} の項は無視でき、また、 $\phi_{\text{coex},\beta,\alpha} = \pm 1$ とおける。よって(2)は

$$\chi\phi(z)[1-\phi(z)^2] + \frac{a^2}{9} \frac{d^2\phi}{dz^2} = 0 \quad (6)$$

となり、これを解くと

$$\phi(z) = \tanh(z/l), \quad l = (a/3)\sqrt{2/\chi} \quad (7)$$

となる。系が強偏斥状態である場合、界面厚みは χ と a のみに依存し、 N に依存しない。また、 $l_t \ll R_g$ となり界面厚みは非常に薄い。

以上より、A と B の偏斥力が強くなるに従って界面厚みは薄くなり、界面の厚みを支配するパラメータは N , a , χ から a , χ へと変化することがわかる。

3. 散乱法を用いた界面のキャラクタリゼーション

この項では、散乱法を用いた界面のキャラクタリゼーションの方法について述べる。図1(b)は(a)の高分子ブレンドの実空間像に対応する逆空間像、すなわち散乱パターンである。この散乱パターンから、ドメイン構造の成長を特徴づけるパラメーターを得ることができる。これらのパラメーターは、大きく分けて2種類に分類することができる⁴⁾。すなわち、ドメイン全体のグローバルな構造を特徴づけるグローバル・パラメーターとドメインの界面構造を特徴づけるローカル・パラメーターである。グローバル・パラメーターとは、実空間においては図1(a)に示す支配的な濃度揺らぎの波長 Λ_m および両ドメイン間の成分高分子の濃度差 $\Delta\phi$ であり、散乱パターンにおいては、図1(b)に示す散乱関数のピーク位置の波数 q_m 、ピーク位置の強度 I_m である。 q_m と Λ_m は $\Lambda_m = 2\pi/q_m$ で関

図3 $\ln[q^4 \bar{I}(q)]$ vs. q^2 プロット

係づけられる。また、 $I_m \sim q_m^{-3} (\Delta\phi)^2 \bar{F}(1)$ であり、濃度差の情報を含む。ここで $\bar{F}(1)$ とは規格化された構造関数のピーク位置の値である^{4),6)}。

もう一つのローカル・パラメーターとは、図1(a)に示す波打った界面の平均局所曲率半径 R_m または R_m と密接に関連した単位体積あたりの界面の面積 Σ および界面の平均厚み t_i である。これらのパラメーター Σ , t_i はピーク位置より広角側の図1(b)に示す Porod 領域の散乱関数の解析により求めることができる。この領域における散乱関数は(8)式のように書き表される⁵⁾。

$$I(q) = \kappa \langle \eta^2 \rangle \Sigma q^{-4} \exp(-\sigma^2 q^2) \quad (8)$$

ここで κ は比例定数、 $\langle \eta^2 \rangle$ は濃度揺らぎの自乗平均であり、 $\kappa \langle \eta^2 \rangle$ は

$$\kappa \langle \eta^2 \rangle = \int q^2 I(q) dq / \pi \rho (1 - \rho) \quad (9)$$

ρ : A リッチ相の体積分率

と表される。よって、

$$\begin{aligned} \bar{I}(q) &= I(q) / \int q^2 I(q) dq \\ &= \Sigma q^{-4} \exp(-\sigma^2 q^2) / \pi \rho (1 - \rho) \end{aligned} \quad (10)$$

となり、図3に示すように $\ln[q^4 \bar{I}(q)]$ vs. q^2 のプロットにおいて、傾きより σ 、縦切片より Σ を求めることができる。ここで特性界面厚み t_i と σ とは、

$$t_i = \sqrt{2\pi} \sigma \quad (11)$$

という関係がある⁷⁾。

4. SD 過程における界面の時間発展

ここでは、散乱法を用いて SD 過程の界面の時間変化を調べた結果を述べてゆこう。

SD 過程は次の三つの領域に分類される⁶⁾。

i) 初期過程…Cahn-Cook の線形化理論に従い、濃度揺らぎが成長する過程。さらに詳細には、散乱関数の極大位置を示す散乱ベクトル q_m (系に支配的な

図4 q_m , I_m の時間変化

濃度揺らぎのフーリエ成分の波数) に関して、 q_m が t とともに減少する時間領域 (極初期) と t に依存せず一定値をとる時間領域 (初期) に分けられる。

ii) 中期過程…濃度揺らぎの波長と振幅がともに成長する過程。

iii) 後期過程…濃度揺らぎの振幅が平衡値に達し、明瞭な界面を有するドメイン構造が“動的自己相似性”を保ち成長する過程。

この三つの領域のうち、図1(a)に示すようなはっきりした界面をもつ相構造が形成されるのは、後期過程である。そこでこのスピノーダル分解後期過程を時間分解光散乱法によって測定し、図1(b)のような散乱パターンを得ることによって局所構造のパラメーターの時間変化を調べた⁴⁾。

用いた試料は、ポリブタジエン (PB)/ポリイソブレン (PI) 混合系である。PB および PI の重量平均分子量は 5.8 万および 10.1 万である。この混合系は、LCST 型の相図を有し、ほぼ臨界組成の PB/PI=50/50 (wt/wt) のブレンドのスピノーダル温度は、 $26 \pm 1^\circ\text{C}$ である。このブレンドを相分離温度、 33.0°C に温度ジャンプさせ、その相分離の様子を測定した。

まず、グローバルな構造の時間変化について考察を行う。相分離構造の成長に伴いピーク位置の波数 q_m は減少し、ピーク位置の強度 I_m は増大してゆく。そして、この q_m , I_m は、

$$q_m \sim t^{-\alpha}, I_m \sim t^\beta \quad (12)$$

と時間のべき乗で表される。この q_m , I_m の時間変化を両対数プロットしたものを図4に示す。図4の各プロットの傾きより、**スケーリング指数** α , β の値を求めることができる。この α と β の関係が $\beta > 3\alpha$ から $\beta = 3\alpha$ へと変化する時間が、濃度揺らぎが平衡値に達する時間、すなわち中期過程から後期過程へのクロスオーバー点 $t_{cr,1}(\tau_{cr,1})$ であり、 $t_{cr,1} = 150 \text{ min}$ 。

この結果から相分離構造の時間発展について次の時系列順序が確かめられる。揺らぎの成長→初期→中期→界面の形成と共存ドメインの組成および組成差 $\Delta\phi(t)$ が平衡値 $\Delta\phi_e$ に達する (後期)→界面厚み減少し平衡値に達する。しかしドメインのサイズ $1/q_m(t)$ は増大し続け、界面積密度 $\Sigma(t)$ は減少を続ける。

図 5 Σ , t_l の時間変化

($t_{cr,1}=15$) である。ここに、 $\tau_{cr,1}$ は、 $\tau_{cr,1}=t_{cr,1}/t_c$ で定義される換算時間である⁴⁾。

以上のように、グローバルな構造からは中期から後期過程へのクロスオーバーがみられるのがわかる。次にローカルな構造の時間変化をみても、図 5 をみてわかるように Σ は時間のべき乗

$$\Sigma \sim t^{-\gamma} \quad (13)$$

に従い、 γ は全領域で 1 になっている。また、 t_l は、測定範囲内ではほぼ一定値となるのがわかる。この t_l の実験値は、Binder の理論を非対称系に拡張した Joanny らの理論⁸⁾ より求めた値に比べ約 2 倍になっている⁴⁾。

次にグローバル・ローカル両方のパラメータの時間発展を比較しよう。図 6 は Σ/q_m の時間変化である。これをみてわかるように、 $t_{cr,2}=920$ min. において Σ/q_m の傾きが 0.23 から 0 へと変化しており、この図からもクロスオーバーがはっきりみられる。このローカル・グローバル両方の構造の時間変化の解析結果より、中期と後期のクロスオーバーに加えて、後期過程の中でも $t_{cr,2}=920$ min. 付近に、もう一つのクロスオーバーがあり、SD 後期過程はさらに後期過程 I と後期過程 II の 2 つの過程に分けることが必要であることがわかった。

i) 後期過程 I …濃度揺らぎの振幅が平衡値に達し、濃度揺らぎが自己相似的に成長する過程。しかし、ローカルな構造の時間変化はグローバルな構造と、同じ一つの長さのパラメータによってスケールングされず、 $\alpha < \gamma$ である。図 6 (1) に示すようにに

挿入図 (1), (2) は各々 late stage I ($t_{cr,1} < t < t_{cr,2}$), late stage II ($t > t_{cr,2}$) におけるグローバル構造の時間発展 (例えば、ドメインのサイズの $R_1 \rightarrow R_2$ への変化) とローカル構造の時間発展 (例えば、ドメインの局所波打ちの変化) を模式的に示す。(1) においては局所曲率 (ローカル構造) の緩和の方がドメイン全体の緩和より速いので $\gamma > \alpha$, (2) においては両者が等しくなるので $\gamma = \alpha$ 。(1) 式の「揺らぎの勾配」項 $[(\nabla\phi)^2]$ に比例) の自由エネルギーへの寄与により、波数の高いモード (換言すれば局所曲率の大きい波打ち) ほど速く緩和する。

図 6 $\Sigma/q_m(t)$ の時間変化

ローバルな構造は自己相似的に成長するが、ローカルな構造はグローバルな構造よりも速く緩和して平衡状態に近づくとして自己相似成長の破綻が生じる。

ii) 後期過程 II …図 6 (2) に示すように、ローカル・グローバル両方の構造が自己相似的に成長し、同じ一つの長さのパラメータでスケールングできる過程。 $\beta=3\alpha$ および $\alpha=\gamma$ である。

文 献

- 1) J.W. Cahn, J.E. Hilliard: *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958)
- 2) E. Helfand, Y. Tagami: *ibid.*, **57**, 1812 (1972)
- 3) K. Binder: *ibid.*, **79**, 6387 (1983)
- 4) T. Hashimoto, M. Takenaka, H. Jinnai: *J. Appl. Cryst.*, **24**, 457 (1991); M. Takenaka, T. Hashimoto: *J. Chem. Phys.*, 1992, 印刷中
- 5) G. Porod: *Koll. Z.*, **124**, 83 (1951); *ibid.*, **125**, 51 (1952); W. Ruland: *J. Appl. Cryst.*, **4**, 70 (1971)
- 6) T. Hashimoto, M. Itakura, H. Hasegawa: *J. Chem. Phys.*, **85**, 6118 (1986); T. Hashimoto, M. Itakura, N. Shimidzu: *ibid.*, **85**, 6773 (1986)
- 7) T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai: *Macromolecules*, **13**, 1237 (1980)
- 8) J.F. Joanny, L. Leibler: *J. Phys.*, (Paris), **39**, 951 (1978)