熱力学的開放条件下における高分子のパターン形成

Tran-Cong Qui

トラン コン クイー, 京都工芸繊維大学繊維学部

1. 序

自然界に見られるさまざまな秩序性は熱力学的開放条件下で発現し, 多数のフィードバックループ (Feedback Loop) の結合や調和に起因している¹⁾. 一方, 研究室で行われている実験は, ほとんどの場合, 熱力学的平衡かあるいは非平衡から平衡へ戻る過渡的現象の枠組内にあり, 形成された構造やパターンは自由エネルギーの極小に拘束されている. したがって, この束縛条件から系を開放させることにより, 原理的に多種多様の時空的構造を発現させることができる. このような振る舞いは古くから低分子液体系や生物などでよく観測されている²⁾.

本稿では, 非平衡開放条件下における高分子のパターン形成の例として, 光の連続照射および時間と共に変化する温度勾配下で観測された多成分系高分子材料のモルフォロジーに重点を置いて紹介する. さらに, 国内外で行われている最近の研究についても簡単に触れることにする.

2. 解放条件下における高分子の挙動

解放条件下に見られる主な不安定性を表1にまとめている. ここでは便宜上, 発現機構に基づき, 非化学反応系と化学反応系に分類した. 実際, 化学反応が起こった系では, 反応物と生成物の比重や拡散係数の不釣り合いにより, 流体力学的不安定性が同時に引き起こされ, 二種以上の不安定性が結合し, 複雑な機構で散逸構造が発生する³⁾.

2-1. 化学反応を伴う系

解放条件下における高分子のパターン形成を観測す

Pattern Formation of Polymers Under Thermodynamically Open Conditions

表1 解放条件下で見られる主な不安定性

不安定性の種類	機構・駆動力
I. 非化学反応系	
Rayleigh-Bénard	温度勾配
Rayleigh-Taylor	界面における密度差
Saffman-Taylor	圧力下における表面張力の差
Bénard-Marangoni	温度勾配と表面張力のカップリング
Mullins-Sekerka	液固の界面における温度勾配
Double Diffusion	拡散係数と密度の不釣り合い
II. 化学反応系	
Turing	非線形化学反応と拡散のカップリング
Liesegang	化学反応に伴う核生成・成長

るため, ここで光照射によって相分離を誘起できる二成分系ポリマーブレンドを用いた. 試料は, スチレン (S) およびクロロメチルスチレン (CMS) のランダム共重合体 (以後, P(S-ran-CMS) と略す) とポリビニルメチルエーテル (PVME) のブレンドである. 光照射によって, 共重合体上にラベルした感光基アントラセンが二量化することにより, P(S-ran-CMS) のネットワークが生成し, 混合系の相溶性が低下する. 図1に示すように光照射しない混合系は下限臨界共溶温度 (LCST) を有し, アントラセンの導入率が増加するに伴って相溶性が低下する. 本研究では解放条件を実現するため, 試料を長時間にわたり光照射し, 均一相と二相領域の境界を連続的に低温側へ移動させた. 図2は P(S-ran-CMS)/PVME (50/50) ブレンドを 90°C (一相領域) において 600 分にわたり Hg-Xe ランプ (365 nm, 3 mJ/s. cm²) で照射したのち得られた構造である. アントラセンの光二量化により, P(S-ran-CMS)/PVME ブレンドが分離し, P(S-ran-CMS) および PVME がミクロン領域で同心円上に並んでいるモルフォロジーが得られた. さらに試

Tran-Cong Qui 京都工芸繊維大学繊維学部 (606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町) 助教授, 工博

1976年京大工学部高分子化学科卒, 1982年大学院工学研究科博士課程修了. 京工織大助手を経て, 1992年より現職. 専門は高分子物性

図1 ゼロ昇温速度へ外挿して求めた P(S-ran-CMS)/PVMEブレンドのくもり曲線
(a) 未ラベル試料 (b) 一本鎖 ($M_w=26$ 万) 当りに平均 65 個のアントラセンをラベルした試料
(c) $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定したブレンドのガラス転移温度

料は無色透明から虹色に変化した。すなわち、可視光はこれらの高い秩序性の構造によって干渉することを示している。このモルフォロジーは解放条件下によく現われる標的 (Target) パターンに類似する。ここでは、ターゲットの大きさは同一ではなく、単独に成長しつつあるものと、すでに隣合って成長しながら干渉しているものもある。ターゲット間のモルフォロジーがラメラ状になっているように見える。一方、同じ照射条件で観測した架橋反応は Kohlrausch-Williams-Watts 動力学に従い、混合系内で反応は不均一に進行していることを示唆している。この特異的な構造の発現に関しては以下に述べる 4 つの機構が考えられている。まず、片方の高分子成分しか架橋されていないので、光反応に伴った P(S-ran-CMS) ネットワークと PVME 成分の弾性率の不釣り合い⁴⁾ (Elastic Misfit) の増加が従来の不安定性に寄与したと考えられる。第二は、架橋反応によって引き起こされた核生成過程に伴うスピノーダル分解機構である⁵⁾。第三は対流に起因する。最後は非線形光架橋反応と高分子鎖の uphill 拡散とのカップリング (反応拡散機構⁶⁾) によるものである。第一の機構については同様な試料を相分離しないようにブレンドのガラス転移温度付近で光架橋し

図2 90°C で 600 分間照射した P(S-ran-CMS)/PVME (50/50) ブレンドの位相差光学顕微鏡写真

た後、再びスピノーダル領域へ温度ジャンプさせた。ナノメータ領域における構造の時間発展を X 線小角散乱法で追跡したところ、ターゲットパターンに対応する散乱関数が見られなかった⁷⁾。第二の可能性については、非臨界組成のブレンドを用い、光照射せずに温度勾配 (後述) 下で相分離をさせた結果、ターゲットパターンが観測されなかった。一方、強力な紫外レーザーを用いたホモポリマーのアブレーションの実験において、対流による渦状 (Spiral) パターンの出現が報告されている⁸⁾。この可能性について検討するため、水銀灯 ($4.4 \text{ mJ}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$) およびエキシマーレーザー ($7 \text{ mJ}/\text{cm}^2 \cdot 10 \text{ ns}$) を用い、同様な光架橋実験を行ったところ、対流の影響がないことを確認した⁹⁾。これらの実験結果より、ターゲットパターンの形成は片方の高分子鎖のみを光架橋することによって試料内に正のフィードバック (positive feedback) ループが誘起されたことに起因すると思われる。化学反応を伴う開放条件下での高分子の挙動に関しては、その他に温度勾配下における重合、共重合の例はソ連¹⁰⁾、およびアメリカ¹¹⁾ で行われている。これらの結果によると重合反応のフロントの伝播は Spiral 不安定性 (モノマー中に生成した高分子のフロントがラセンを巻きながら進行していく) に支配されている。

2-2. 化学反応を伴わない系

不均一な冷却に伴う一方向固化 (Directional Solidification)¹²⁾ や温度勾配の存在下において材料を一定の速度で攪拌しながら冷却させていく際に起こる固化 (Rotating Solidification)¹³⁾ などの現象は合金の

(a) 位相差顕微鏡写真

(b) (a)の構造に対応した2次元パワースペクトル

図3 相分離/相溶の境界から高温側に向って0.1mmの間隔で観測した Poly(2-chlorostyrene)/Poly(vinyl methyl ether) (30/70) ブレンドの構造

加工過程でよく観測されている。この場合、液固相分離によってできた界面は温度勾配により低温側から高温側へ成長してゆき、界面に発生した Mullins-Sekerka 不安定性¹⁴⁾の結果、種々の規則性構造(樹脂状や分岐)が生成する。このような界面構造が材料の物性を左右することはいうまでもない。温度や圧力分布を常に伴っている高分子材料の加工過程は類似な状況にある。開放条件下で生成した様々な不安定性の相殺および淘汰はパターン形成分野での波長選択(Wavelength Selection)の問題に属し、材料の最終的なモルフォロジーを決定する。ここで一例として、Poly(2-chlorostyrene)/Poly(vinyl methyl ether) (P2CS/PVME) ブレンドを試料として用い、温度勾配下における相分離挙動を観察した結果について紹介する。このブレンド系が下限臨界共溶温度(LCST)を有することは知られている¹⁵⁾。図3に示すのは臨界点近傍の組成(30/70) (P2CS/PVME) を有するブレンド(0.5 cm×5 cm×40 μm)に横方向に沿って温度勾配をかけた時に見られたモルフォロジーである。ここで用いる温度勾配は、ブレンドの一端を一定の温度

(40°C)に保ち、もう一端を60°C(一相領域)から210°C(二相領域)まで0.5°C/minで上昇させることによって作られた。このようにして320分にわたり勾配を0.6°C/mmから4.0°C/mmまで増加させ、一相と二相の巨視的界面を約3 mm/hrの平均速度で高温側から低温側へ移動させた。図3からわかるように相分離界面に近づくにつれて、構造がより不均一になっており、温度勾配に沿った方向の構造を特徴づける波長は垂直の方向と比べて小さく、また高温側へ向かってこの差は次第に減少していく。相分離と相溶する領域の巨視的界面から0.3 mm以上離れたところでは、勾配と平行および垂直方向における特徴的な波長はほぼ同一であり、さらに高温へ向かうと構造が粗視化され、ドロップレットに変わってゆき、最後に高温の端では完全に二相構造になった。この結果は、温度勾配下における相分離構造が二つの異なる不安定性の競合で起こっていることを示唆している。一つは従来の相分離動力学によって決定され、温度のみに依存し、等方的な構造を与える。もう一つは温度勾配の変化により不安定性が高温側から低温側へ伝播し、前者と干渉

する。最終的なモルフォロジーはこの二つの速度によって決定される。最近、古川は計算機シミュレーションを用い、二成分混合系の相分離に及ぼす不均一な冷却の効果について検討した¹⁶⁾。界面の移動速度が増加するにつれて、相分離構造は円柱状から波うつラメラ、そして最後にランダムな連続 (Co-continuous) 構造に変化していくことが観測された。中間の移動速度で得られた波うつラメラの構造は図3のモルフォロジーに対応している。このように温度勾配下での高分子混合系は不安定性の波長選択過程を研究するのに適した系であると言える。

温度勾配以外に、最近報告されている Saffman-Taylor 不安定性による高分子液体と溶液のフィンガリング現象¹⁷⁾ やブロック共重合体の溶液をキャストする際、フィルムの表面上に現われる巨視的階層構造¹⁸⁾ は高分子の散逸構造の一種である。

3. 結 語

高分子集合体の構造に関する研究は長い間熱力学平衡の枠組内で行われてきたため、得られたモルフォロジーは自由エネルギー最小という条件に束縛されてきた。この制限を系統的に離れることにより、新しい秩序性構造が生まれるのみならず、今まで研究室の中で得られていた様々な実験結果と、現実の大量生産過程や加工過程で見られてきた諸現象との間に現存している大きな隔たりを越えることもできると思われる。ただ、高分子の粘度が高いため、時間的秩序性の発現は低分子系の尺度では期待できないことを付記しておく。

謝辞：非平衡解放系におけるパターン形成について関本 謙 (名大, 工), 古川 浩 (山口大, 教育), 三村 昌泰 (東大, 数理), 山口智彦 (物質工研), 吉川研一 (名大, 人間情報) および K. Showalter (West Virginia 大, 化学) の諸氏より有意義なご示唆を得たことを深く感謝します。

文 献

- 1) 例えば, A. Babloyantz: *Molecules, Dynamics and Life*, John Wiley & Sons (1986)
- 2) M.C. Cross, P.C. Hohenberg: *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 851 (1993)
- 3) B. Heidel, C.M. Knobler, R. Hilfer, R. Bruinsma: *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2492 (1988); 詳細の議論については Michael L. Kagan: *Chemical Formation of Dissipative Spatial Structures*, 学位論文, Hebrew University, Israel (1988) を参考
- 4) A. Onuki, H.U. Nishimori: *Phys. Rev.*, **B43**, 13649 (1991)
- 5) H. Furukawa: 私信 (1994); to be published.
- 6) G. Nicolis, I. Prigogine: *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, John Wiley, New York (1977)
- 7) T. Tamai, A. Imagawa, Q. Tran-Cong: *Macromolecules*, submitted.
- 8) 矢部 明, 新納弘之: *高分子*, **43**, 210 (1994)
- 9) Q. Tran-Cong, M. Imura, T. Soen, M. Shibayama: *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 772 (1993)
- 10) B.P. Begishev, V.A. Vol'pert, S.P. Davtyan, A. Ya. Malkin: *Doklady, Akad. Nauk. SSSR*, **279**, 909 (1984)
- 11) J.A. Pojman, R. Craven, A.M. Khan, W. West: *J. Phys. Chem.*, **96**, 7466 (1992)
- 12) R. Trivedi, J.A. Sekhar, J. Mazumdar *Eds.*: *Principles of Solidification and Materials Processing*, Trans Tech Publications, Switzerland, 1991, Vol. 1 & 2
- 13) S. De Cheveigne, C. Guthmann in: *Propagation in Systems Far from Equilibrium*, J.E. Wesfreid, H.R. Brand, P. Manneville, G. Albinet, N. Boccara *Eds.*, Les Houches 1987
- 14) W.W. Mullins, R.F. Sekerka: *J. Appl. Phys.* **35**, 444 (1964)
- 15) Q. Tran-Cong, H. Nakano, J. Okinaka, R. Kawakubo: *Polymer*, **34**, 1242 (1994)
- 16) H. Furukawa: *Physica A*, **180**, 128 (1992)
- 17) 川口正美: 高分子におけるパターン形成: 平衡から非平衡へ, 高分子学会 93/5 ミクロシンポジウム予講集, (1993) p.15
- 18) S. Sakurai, K. Tanaka, N. Nomura: *Macromolecules*, **25**, 7066 (1992)