

# 高分子希薄溶液の相分離初期過程

(群馬大院工) 榎 靖幸

## 【はじめに】

高分子希薄溶液を相分離温度以下へ急冷したとき、相分離初期過程として観察されるのは、高分子鎖の凝集過程である。中性の(電荷を持たない)高分子鎖の場合、凝集速度は高分子鎖からなるクラスターのブラウン運動によって支配される(拡散律速凝集)のが自然なように思えるが、光散乱によって測定された凝集過程は、拡散律速凝集過程の理論から予測されるよりもかなり遅く(反応律速凝集)<sup>(1)</sup>、凝集速度は高分子-溶媒系に強く依存することが報告されている<sup>(2)</sup>。

剛体的なコロイド粒子の凝集過程と違って、2個の高分子鎖が衝突後、1個のクラスターを形成するまでには、鎖の変形や混合が起こる可能性があり、これが凝集速度に影響を与える可能性がある。希薄溶液では、相分離温度以下で個々の鎖は収縮したグロビュール状態をとろうとする(コイル-グロビュール転移)。グロビュールの「密度」は、鎖の変形や混合のダイナミクスに影響するかもしれない。

今回は、静的光散乱を用いて、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)希薄溶液における凝集過程の温度依存性を測定し、各温度での高分子鎖の収縮(グロビュールの「密度」)との関係について調べた結果を報告する。

## 【実験】

高分子試料として PMMA 分別試料(分子量  $m_w=1.6 \times 10^6$ ,  $m_w/m_n=1.17$ )、溶媒として *t*-ブチルアルコール(TBA)+水(2.5vol%)混合溶媒を用い、濃度  $c=1.1 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$  の希薄溶液を作製した。高分子鎖の凝集過程を調べるために、溶液を  $\theta$  温度(41.5°C)から測定温度(19-37°C)へ急冷後、静的光散乱を用いてクラスターの重量平均分子量  $\langle M \rangle_w$  及び平均二乗半径  $\langle R^2 \rangle_z$  の時間変化を測定した。光散乱データの解析には以下の式を用いた。

$$\ln\left(\frac{R_\theta}{Kc}\right) = \ln\langle M \rangle_w - \frac{1}{5}\langle R^2 \rangle_z q^2 \quad (1)$$

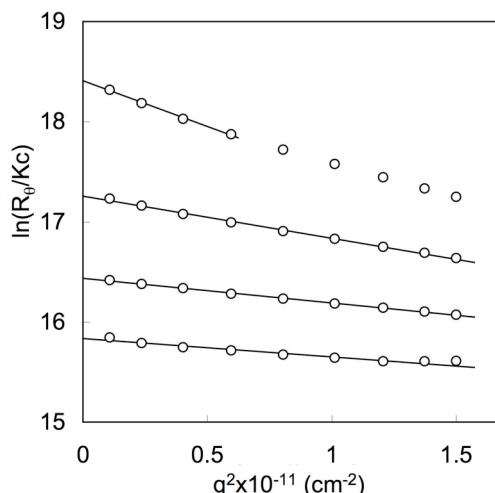


Fig.1. Guinier plots for PMMA in TBA + water at  $c = 1.1 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$  obtained 30, 60, 120, 240 min after quench to 30.0 °C from the bottom to the top.

## 【結果と考察】

溶液を 37.2°Cに急冷後、数日間経過しても散乱光強度は増加しなかったが、37.1°Cでは散乱光の増加が観察された。したがってこの溶液の曇点を 37.1°Cと決定した。

Fig.1 は 30.0°Cへ急冷後の溶液の散乱光強度の経時変化を Guinier プロットで示したものである。式(1)に基づき、Guinier プロットの切片と傾きから  $\langle M \rangle_w$  と  $\langle R^2 \rangle_z$  を決定した。

Fig.2は各温度におけるクラスターの重量平均分子量  $\langle M \rangle_w$  の時間変化である。凝集過程は温度に強く依存し、平均会合数 100 ( $\ln\langle M \rangle_w \sim 19$ ) のクラスターが生成するまでに 1-24 時間を要した。拡散律速凝集の場合、 $\langle M \rangle_w$  の時間変化は次式で表される<sup>(3)</sup>。

$$\langle M \rangle_w = m \left( 1 + \frac{4}{3} N_A \frac{kT}{\eta} \frac{c}{m} t \right) \quad (2)$$

ここで、 $m$  は高分子鎖の分子量、 $N_A$  は Avogadro 数、 $\eta$  は溶媒の粘度、 $k$  は Boltzmann 定数である。(2)式で  $T = 300\text{K}$ ,  $\eta = 10^{-3} \text{ Pa s}$  とすると、平均会合数が 100 となる時間は  $10^{-2} \text{ s}$  のオーダーになる。観察された凝集過程はこれよりもずっと遅いため、反応律速凝集であるといえる。反応律速凝集過程では、クラスターの成長が指数関数的  $\langle M \rangle \sim e^{At}$  ( $A$ : 定数) であるとされる<sup>(4)</sup>が、実験で得られた  $\ln \langle M \rangle_w$  vs  $t$  のプロットは直線で表現されなかった。クラスターの平均二乗半径  $\ln \langle R^2 \rangle_z$  の時間発展は、 $\ln \langle M \rangle_w$  の時間発展と同様の挙動を示した。

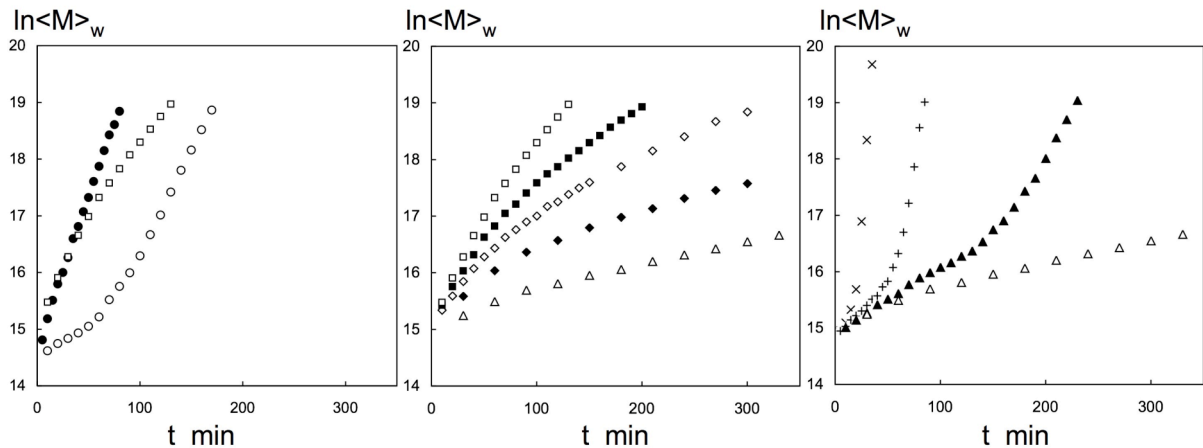


Fig.2. Time evolution of weight-average molecular weight for clusters of PMMA chains. Plots of  $\ln \langle M \rangle_w$  vs  $t$  are obtained at 36.0 °C (○), 34.0 °C (●), 32.0 °C (□), 31.0 °C (■), 30.0 °C (◇), 28.0 °C (◆), 23.0 °C (△), 21.0 °C (▲), 20.0 °C (+), 19.0 °C (×)

異なる温度で測定された凝集過程の速度を比較するため、凝集速度  $G$  を以下のように定義する。

$$G = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{d \ln \langle M \rangle_w}{dt} \quad (3)$$

Fig. 3 に、 $G$  の温度依存性を示す。凝集速度  $G$  はクエンチの深さに対して一様に増加せず、34.0 °C 付近で極大を示した後、クエンチ深さとともに凝集は遅くなり、25.0 °C 周辺で  $G$  は極小を示した。以前の研究より、この系のコイル-グロブユール転移点は  $(1-\theta/T)m^{1/2} = -25.6$  であり<sup>(5)</sup>、これは約 35 °C に相当する。このことから、25-34 °C でクエンチとともに凝集速度の減少する現象は、鎖の収縮の影響であると考えられる。

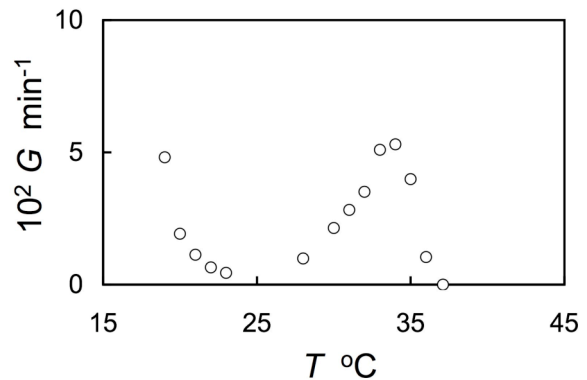


Fig. 3. The rate  $G$  of chain aggregation plotted against of temperature  $T$ .

### 【参考文献】

- (1) B. Chu, Q. Ying, A. Yu. Grosberg, *Macromolecules* **28**, 180 (1995); (2) Y. Maki, N. Sasaki, M. Nakata, *Macromolecules* **37**, 5703 (2004); (3) Y. Nakamura, N. Sasaki, M. Nakata, *Macromolecules* **35**, 1365 (2002); (4) T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena* (World Scientific, Singapore, 1989); (5) Y. Nakamura, N. Sasaki, M. Nakata, *Macromolecules* **34**, 5995 (2001).