

# 高分子系における液体-液体相転移

京大院工 慶大理<sup>‡</sup> ○竹中幹人、千葉文野<sup>‡</sup>、和泉英二、泉竜太

## Liquid-Liquid Phase Transition in Polymer melts

○Mikihito Takenaka,<sup>‡</sup>Ayano Chiba, Eiji Izumi, and Ryuta Izumi

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University,

<sup>‡</sup>Faculty of Science and Technology, Keio University

### 1. はじめに

1950年代より、高分子の溶融体において、液体-転移が存在するという報告<sup>1)</sup>が成されて以来、その存在について、多くの議論があった。Boyerらは、熱容量、体積熱膨張率、粘度の温度依存性から液体-液体相転移の存在を支持している<sup>2)</sup>。これに対して、この転移はいわゆる相転移と呼べる様なものではなく、動的な性質のゆるやかな変化が起こっているだけであるという事を主張しているグループ<sup>3)</sup>もある。

しかし、近年リン、水、亜リン酸トリフェニルなどにおいて液体状態において異なる状態が存在し、その異なる状態間において相転移が見られる事が報告されている。リンにおいては高温高压 (1050°C, 1.0GPa) において4原子からなるピラミッド構造の液体からポリマー構造の液体へと1次相転移するという事がX線回折によって明らかにされた<sup>4)</sup>。また、亜リン酸トリフェニルにおいては液体-液体相転移のダイナミクスが観測され、そのダイナミクスにおいて核生成成長とスピノーダル分解過程が観測されている<sup>5)</sup>。そこで、本研究においては、メタクリル酸エステル系ポリマーにおいて、様々な物性の測定から液体-液体相転移が起こる可能性の検討を行い、以前の報告とは異なり、2次相転移的な液体-液体相転移が起こることを示す。

### 2. 実験

試料としてはポリメタクリル酸プロピル (PPMA) を用いた。重量平均分子量は  $1.5 \times 10^5$  である。PPMAの液体-液体相転移の挙動を明らかにするために、局所構造の変化を調べるために50°C~200°Cにおいて広角X線散乱(WAXS)測定を行った。さらに、相転移に伴う臨界現象の有無を確認するため、100°C~170°Cにおける10nm~100nmオーダーの密度揺らぎの測定を行った。散乱実験はSPRing-8のBL45XUにて行った。

### 3. 結果と考察

Fig.1にPVT曲線から見積もられた等温圧縮率を温度に対してプロットしたものを示す。ガラス転移温度  $T_g=52^\circ\text{C}$  に加えて  $T=140^\circ\text{C}$  付近に傾きの不連続が観測され、何らかの2次相転移が  $T=140^\circ\text{C}$  付近で起こっている事が示唆される。DSCにおいても  $T=140^\circ\text{C}$  付近に変曲点が観測され、等温圧縮率と同様な事が示唆された。そこで、高分子鎖の局所的な構造においてこの転移に対して対応した構造の変化が観測されるかをWAXSによって調べた。その結果、低温において観測された3つのピークのうち、 $q=7.5\text{nm}^{-1}$  付近のピークが  $T=140^\circ\text{C}$  において消失する現象が見られた。これらの結果により  $T=140^\circ\text{C}$  付近において局所的な構造の変化に伴う2次相転移が起こっている事が示され、これはポリメタクリル酸プロピルにおいて液体-液体相転移が起こっている事が明らかになった。

もし、2次相転移が起こっているのであれば、臨界点が存在し、臨界現象が観測されるはずである。そこで、SAXSにより、密度揺らぎの長距離相関の温度依存性を測定をすることによって、臨界現象に関して調べた。散乱強度の逆数を波数  $q$  の二乗に対してプロット (OZプロット) すると、直線領域が観測され、二成分液体の臨界点近傍の濃度揺らぎからの散乱関数を記述する Ornstein-Zernike 型に従う事がわかった。このプロットから、密度揺らぎの相関長  $\xi$  と  $q=0$  における散乱強度  $I(0)$  を求めることができる。もしこの臨界現象が平均場理論に従うとすると、 $\xi^2$  と  $I(0)^{-1}$  は温度と直線関係になり、同じ温度において0になっているのがわかる。Fig.2に  $\xi^2$  と  $I(0)^{-1}$  の温度依存性を示す。  $\xi^2$  と  $I(0)^{-1}$  は温度と直線関係になり、同じ温度において0になっているのがわかる。この臨界現象は、液体-液体相転移に伴う臨界現象であると考えられる。

### 4. 結論

以上の事より、ポリメタクリル酸プロピルにおいては2次相

転移による液体-液体相転移が起こっている事が明らかになった。この転移は側鎖と主鎖における相互作用や側鎖の立体障害が原因となって起こっていると考えられる。そのため、多くの液体-液体相転移を引き起こすものと異なり、比較的穏やかな温度圧力で起こるものと考えられる。

文献

- 1) T.G Fox and P.J. Flory, J.Appl. Phys., 21, 581 (1950).
- 2) R.F Boyer, J.P. Heeschen, and J.K. Gilham, J.Polymer.Sci.Polymer. Phys. Ed., 19, 13 (1981).
- 3) S.S.N.Murthy, J.Polymer.Sci.Polymer. Phys. Ed., 31, 475 (1993).
- 4) Y. Katayama, et al., Nature, 403, 170 (2000).
- 5) H. Tanaka, Phys. Rev. E 62, 6968 (2000).

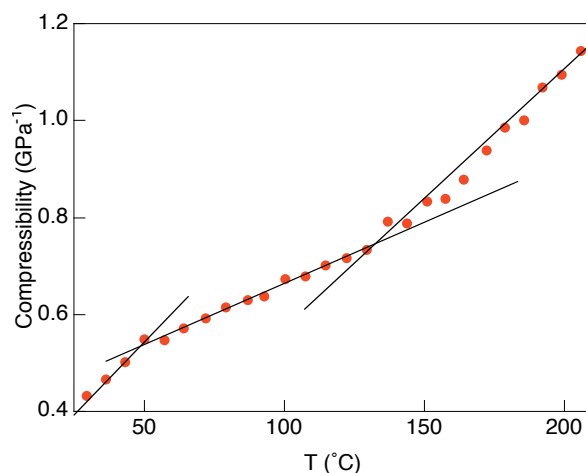


Fig.1 Temperature dependence of compressibility for PPMA.

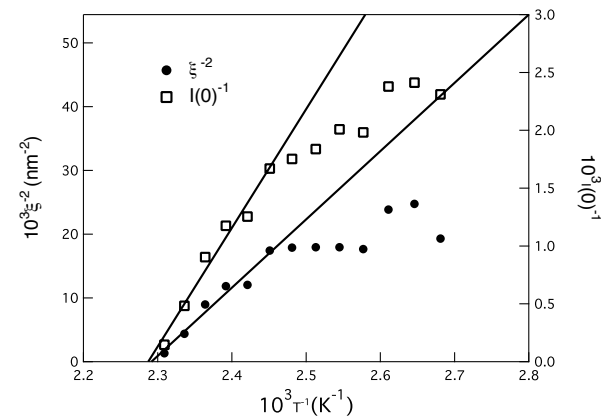


Fig. 2 Temperature dependence of  $\xi^2$  and  $I(0)^{-1}$ .