

## 数理・物性構造科学専攻

## LCST 型相図をもつメチルセルロース水溶液の相分離挙動

入 江 梓 (指導教員 高橋雅江)

【研究の背景および目的】メチルセルロース (MC) 水溶液は通常の Sol-Gel 転移とは異なり、温度の上昇によってゲル化が起こることが知られており大変興味深い物質である。このゲル化は高分子に水和した水分子の影響とされており、理論的な計算は行われているが、実験的にはまだ多くの不明な点が残されている。そのため当研究室では MC 水溶液の相図の作製から始め、これまでに DSC, 小角 X 線散乱等によって Fig. 1 のような下限臨界相溶温度 (Lower Critical Solution Temperature (LCST)) 型の相図を得た。そこで本研究においては相図中の相分離領域内に存在するスピノーダル・核生成の同定を主な目的とし、位相差顕微鏡と恒温槽を用いて微視的・巨視的な 2 つの面から観察を行った。また MC 水溶液は大きな高分子鎖と小さな溶媒分子 (水) という分子ダイナミクスがまったく異なる二つの成分からなっている。そこで、ポリマーリッチ相の自由エネルギーが不安定なことから相分離速度が比較的速いスピノーダル領域についてその時間発展の観察を試み、相分離のパターン変化過程の検討も目的とした。

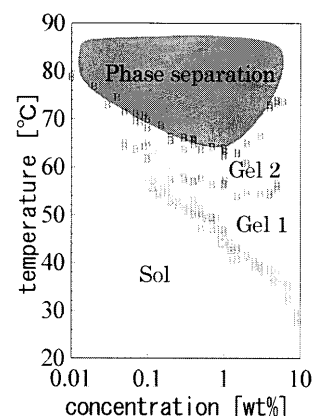


Fig. 1 MC 水溶液の相図

【方法】試料は東京化成の MC パウダー (重量平均分子量:  $9.36 \times 10^5$ ) を主に用いた。MC 水溶液を作成後、均一なゾルを得るため数日間  $5^\circ\text{C}$  前後に保った後実験に使用した。微視的な観察には位相差顕微鏡 (OLYMPUS 社製, BX50) を主に用い、ホットステージ (LINKAM 社製, LK-600PM) 上で温度ジャンプ後観測されるパターンをもとに核生成、スピノーダルの各領域を検討し、各領域のパターンの時間発展を観測した。この時、試料セルにはカバーガラスの間にスペーサーを挟み試料の厚みを  $4\mu\text{m}$  としたものと、pass length が  $20\mu\text{m}$  の角型キャピラリーを用いた。巨視的な観察は水循環型恒温槽 (東京理化器械株製, NTB-221型) を用いて行った。

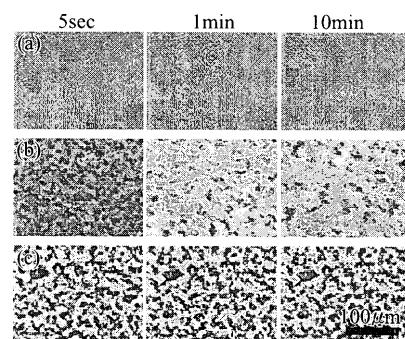
【結果と検討】5 wt% より低濃度側での核生成・スピノーダルの各領域の同定を試みた結果、以下の 3 通りのパターンが確認できた。

(i) 温度ジャンプ後パターンに変化は見られず、時間が経過してもその状態に大きな変化は認められない。(Fig. 2 (a))

(ii) 温度ジャンプ直後すぐに共連続構造のパターンが現れるが、間もなくそのパターンを形成している粒子が流れ次の新たなパターンを形成する。(Fig. 2 (b))

(iii) 温度ジャンプ直後すぐに共連続構造のパターンが現れ、10 分程度の短時間の観察では大きな変化は認められない。(Fig. 2 (c))

この 3 つのパターンをもとに (i) を示す領域を核生成, (ii)・(iii) を示す領域をスピノーダル領域として相分離領域を分け、相図を作成した。次に相図の臨界濃度 (1 wt%) において  $80^\circ\text{C}$  に温度ジャンプしその時間発展を長時間観察したところ、共連続構造を示した後、55min 後にフィンガーが現れ、時間経過とともに観測面全体を覆っていく、Fig. 3 のようなパターンの変化が認められた。この詳細については発表にて報告する。

Fig. 2  $80^\circ\text{C}$  に温度ジャンプして得られた位相差顕微鏡観察の様子。(a) 0.2wt%, (b) 0.5wt%, (c) 1.0wt% となっている。Fig. 3 1wt% を  $76^\circ\text{C}$  に温度ジャンプして得られた位相差顕微鏡観察の様子。それぞれ左上から温度ジャンプ後 10min, 55min, 58min, 62min, 70min のパターンを示す。