

熱処理によって引き起こされる 非晶高分子薄膜中の静止融液からのキャビテーション

京工織大院工芸 永松 詳平、土井 淳嗣、○橋本 雅人、水口 朋子、藤原 進

<緒言> キャビテーションとは流体力学の用語であり、圧力差により短時間に泡（キャビティ）の発生と消滅が起きる物理的現象である。我々は、スライドガラス2枚で静止した高分子融液を挟んで薄膜にし、融解、ガラス転移温度以下への急冷・ガラス転移温度以上の加熱等処

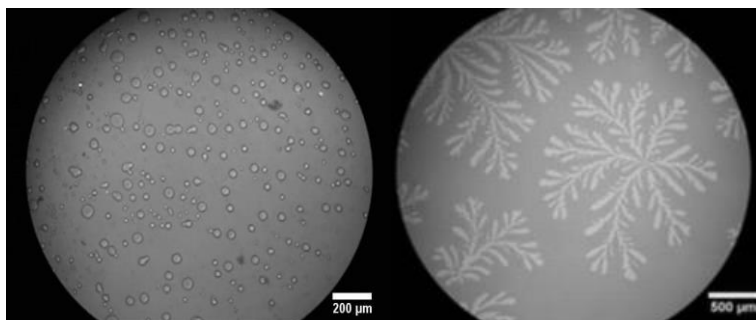


Fig.1 Optical micrographs of aPS ((a)Mw=260,000,(b)Mw=45,000) annealed at 180°C for several seconds with cavities after quenching to room temperature.

理することにより、試料中に、負圧が発生、キャビティを生成することを見出し、その詳細を、条件を変えて色々調べてきた。このキャビティの成長には、発生までに誘導時間があることや、分子量や生成条件によってオストワルドライプニング的に小さいキャビティを大きいキャビティがくって成長をしたり、ヴィスコスフィンガリング的に枝分かれして生成・消滅を示したりするなど、非常に興味深い振る舞いをしめす。**Fig.1(a)**にオストワルドライプニング的成長をしたキャビティを**(b)**にヴィスコスフィンガリング的成長をしたキャビティを示す。このキャビティの生成・消滅のダイナミクスは、物理学的に非常に興味深い、まだその詳細は不明瞭であり詳しく調べる必要がある。今回はヴィスコスフィンガリングする分子量と、オストワルドライプニング的成長と誘導時間のアニール温度依存性を調べた。

<実験> 試料にはアタクチックポリスチレンを用いた。分子量による変化の測定には Mw=1,780、45,000、48,100、61,800、72,000、100,000、160,000、2,257,000 のものを、オストワルドライプニング的成長の測定には Mw=260,000 のものを、誘導時間の測定には Mw=45,000、260,000、2,257,000 のものを用いた。スライドガラス(厚さ約 1300mm) 2枚で aPS とスパーサー(アルミニウム箔)を挟むことにより、厚さが均一(約 30μm)になるようにして試料を融解し、種々の熱処理実験を行った。熱処理にはすべて光学顕微鏡用冷却加熱装置(LINKAM THM600)を用いた。まず、融解温度で 10 分間融解させ、一旦装置から試料を取り出して室温に急冷、その後再び冷却加熱装置を用いてアニール温度で 30 分間熱処理を行い、キャビティの発生の様子を調べた。分子量をかえてキャビテーションの振る舞いを観察した。また、オストワルドライプニング的成長の平均キャビティ径を、時間を追って測定した。観察した体積は $3.12 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ である。最後にアニール温度にしてから発生までの時間(誘導時間)を、アニール時間を変えて測定した。

<結果・考察> 1) 分子量による変化

Fig. 2 に分子量が(1)1,780、(2) 48,100、(3) 61,800、(4) 72,000 の aPS のそれぞれのキャビティの形状を示す。(1)(2)は形状がヴィスコスフィンガリング的に大きくなった。

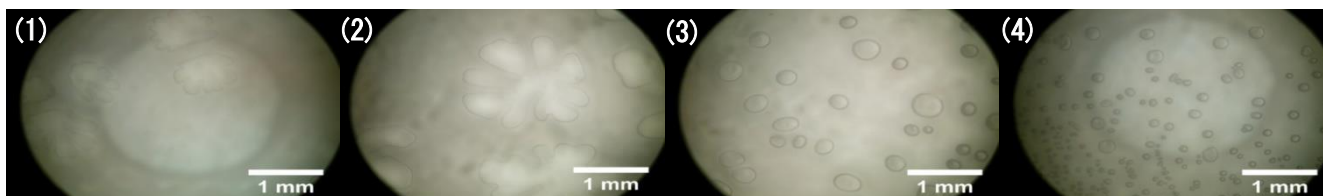


Fig.2 Optical micrographs of the cavities in aPS (Mw=(1)1,780,(2) 48,100, (3) 61,800 and (4) 72,000) annealed at 200°C, after melting at 250°C for 20 min and quenching to room temperature

一方 (4) はヴィスコスフィンガリングをせずに丸いままでオストワルドライピング的に成長した。(3) は写真ではわかりにくいですが両者の中間状態が見られた。分子量 45,000 でも枝分かれしてヴィスコスフィンガリング的に成長し、100,000、160,000、2,257,000 の分子量ではヴィスコスフィンガリングをせずに丸いままでオストワルドライピング的に成長した。上の結果から分子量 60,000 あたりに境界があり、それより分子量が大きく粘性が高いときはキャビティの形は丸くオストワルドライピング的に成長、それより分子量が小さく粘性が低いときはキャビティの形は枝分かれしてヴィスコスフィンガリング的に成長することがわかった。

2) オストワルドライピング的成長

キャビティは試料をアニーリング温度にしても少しの時間の間現れない。これを誘導時間とする。**Fig.3** にアニール温度にしてからの経過時間から誘導時間を差し引いて、キャビティが現れだしてからの時間に対する、キャビティの半径の平均値の対数-対数プロットを示す。直線を示しており、時間のべき乗則で平均半径が大きくなっていることがわかった。ただし、傾きは約 1/6 であり、もう少し解釈に検討の余地がある。ここまで、半径の平均値だけで議論してきたが、実はその分布が重要であり、いくつかの大きさをもったドメインが存在していることがわかっており、その分布を考慮する必要がある。

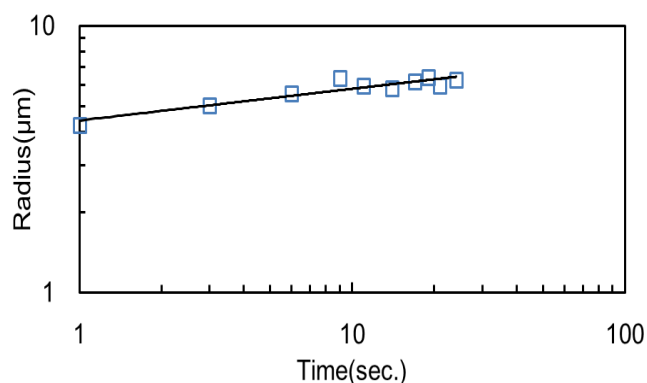


Fig.3 Annealing time dependence of the mean radius in the cavity of atactic polystyrene (annealed at 180°C)

3) 誘導時間

Fig.4 に誘導時間のアニール温度依存性を示す。ガラス転移温度で発散し高温では短くなり 0 に漸近するというように単調減少している。分子量が大きいと誘導時間も長い。分子量が異なると cavity の発生形態が異なるのであるが、この温度依存性は分子量によらずおおよそ同じような振る舞いを示す。誘導時間が加熱から発生までの時間であるので、オストワルドライピング的かヴィスコスフィンガリング的かの cavity の成長形態にはよらないのだと考えられる。この曲線を解析して以下の実験式が得られた。

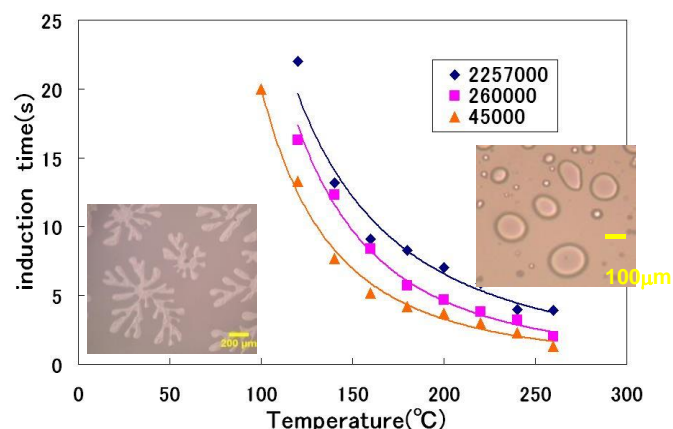


Fig. 4. Dependence of induction time on annealing temperature after quenching to room temperature for several molecular weights.

$$A \left(\frac{1}{T - T_g} - \varepsilon \right) = \tau^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで A、ε は定数、τ は誘導時間、T は温度、T_g はガラス転移点である。