

ソーレー強制レイリー散乱法を用いた 3 成分ポリマー溶液の拡散係数測定 -CAB/Styrene/MEK 溶液の交差拡散の検討-

Measurement of Diffusion Coefficients in Ternary Polymer Solutions Using Soret Forced Rayleigh Scattering Method -Experimental Study on the Cross Diffusion in CAB/Styrene/MEK Solutions-

80815375 太田雄三 (Yuzo Ota) Supervisor : 長坂雄次 (Yuji Nagasaka)

1. 緒言

物質分離膜や偏光フィルムなどの機能性ポリマーフィルムの成膜にはポリマーを溶解した溶液を塗布した後、乾燥させるキャスト法が用いられる。さらなる高機能フィルムの開発を目指し、表面や内部に微細な構造を持つフィルムが提案されている。微細な構造を形成させるためには、成膜時の乾燥過程においてポリマー分子の自己組織化を誘起する必要がある。そのためには、成膜時の乾燥過程を制御する必要がある。乾燥過程では溶液内のポリマーの拡散現象が支配的であり、現象解明のために拡散係数の測定が求められる。特に、3 成分溶液の乾燥過程では、交差拡散の影響が非常に重要となる[1]。交差拡散とは、溶液中の成分が他成分の濃度勾配により移動する現象であり、この際の拡散方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_{11}\nabla C_1 + D_{12}\nabla C_2, \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_{21}\nabla C_1 + D_{22}\nabla C_2, \end{aligned} \quad (1)$$

と表される。 D_{11} , D_{22} は主拡散係数, D_{12} , D_{21} は交差拡散係数である。これまでポリマー溶液内の交差拡散係数の測定例は少なく、交差拡散の影響は検討されていない。そこで本研究では、ソーレー強制レイリー散乱法(Soret Forced Rayleigh Scattering Method: S-FRSM)を用いて実際のフィルム成膜に用いられるポリマー溶液である CAB(Cellulose Acetate Butyrate) / Styrene / MEK(Methyl Ethyl Ketone)溶液を測定し、この溶液の濃度分布減衰時の波形を解析することで交差拡散係数を算出し、溶液内の交差拡散の影響を明らかにすることが目的である。

2. 測定原理

Figure 1 に S-FRSM の測定概念と濃度分布減衰時の信号を示し、Fig. 2 に測定装置の概要を示す。本測定法は、レーザーを干渉させることで正弦波状の温度分布を形成し、ソーレー効果を誘起して、濃度分布を形成する。試料内の濃度分布変化は観察用レーザーを入射し 1 次回折光を得ることで検知する。

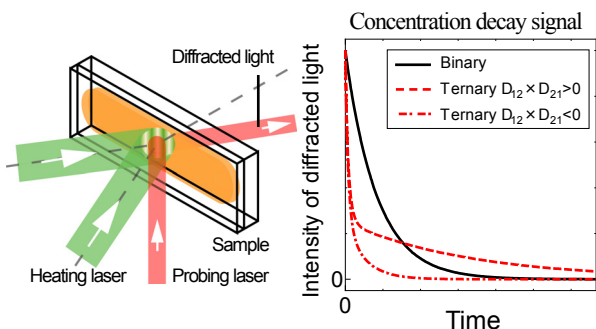


Fig. 1 Schematic image of the principle (S-FRSM).

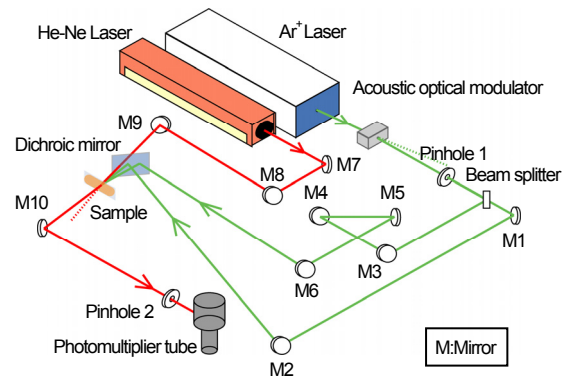


Fig. 2 Experimental apparatus.

加熱終了後の温度分布の減衰に対し、濃度分布の減衰が 100~1000 倍遅いため、濃度分布の減衰波形を分離することができる。その波形の時定数を算出することで拡散係数を算出する。2 成分溶液の場合、相互拡散係数と時定数は(2)式の関係で表される。

$$D_1 = \frac{A^2}{\tau_D (2\pi)^2}. \quad (2)$$

また、S-FRSM の特徴を以下に列挙する。

- 拡散の遅いポリマー溶液でも 25 ms 以内で測定可能
- 高粘性の溶液でも初期流動を生じさせずに測定が可能
- 不確かさ 5%以内で測定が可能

3. 相互拡散係数の測定結果

3 成分ポリマー溶液である CAB/スチレン/MEK 溶液内の拡散係数を検討するために、CAB/MEK, CAB/スチレン, スチレン/MEK の 3 つの溶液の相互拡散係数が必要である。CAB/MEK 溶液の相互拡散係数の濃度依存性はすでに S-FRSM により測定されているため[2], 今回試料温度 25 °Cにおける CAB/スチレン

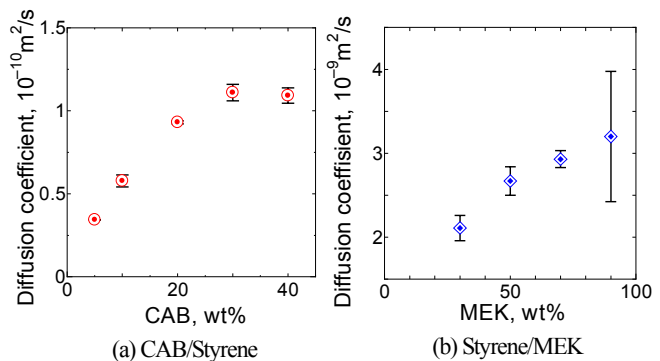


Fig. 3 Concentration dependence of diffusion coefficient.

および MEK/スチレン溶液の濃度依存性の測定を行った。測定結果を Fig. 3 に示す。2 種類の溶液はともに濃度依存性がある。特に CAB/スチレン溶液では、CAB 濃度 30 wt% で相互拡散係数の極値が存在する。これは CAB/MEK 溶液と同様の傾向である。これらの 2 成分溶液の相互拡散係数の測定結果を 3 成分溶液の D_{11} , D_{22} の算出に用いた。

4. 3 成分溶液の減衰波形と減衰時定数

S-FRSM を用いて 3 成分溶液を測定したとき、(1)式で表現される拡散方程式から求められる濃度分布減衰時の信号 I_1 は、

$$I_1 = \left[A_3 \exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right) + A_4 \exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right) \right]^2, \quad (3)$$

と表される。このとき、2 つの減衰時定数 τ_1 , τ_2 は、

$$\tau_1 = \frac{2}{-(D_{11} + D_{22}) + \sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21}}} \left(\frac{A}{2\pi}\right)^2, \quad (4)$$

$$\tau_2 = \frac{2}{-(D_{11} + D_{22}) - \sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21}}} \left(\frac{A}{2\pi}\right)^2, \quad (5)$$

と表され、4 つの拡散係数 D_{11} , D_{22} , D_{12} , D_{21} と干渉縞間隔 A で決定される。この信号は、Fig. 1 に示すような 2 成分溶液の波形とは明確に異なる 2 つの時定数を持つ。また、交差拡散係数の積 $D_{12} \times D_{21}$ の違いによって信号は異なる。

5. CAB/スチレン/MEK 溶液の減衰時定数の算出

CAB/スチレン/MEK 溶液内の交差拡散の影響を検討するため、濃度分布が均一化する際の減衰波形を測定し、その減衰時定数を算出した。測定した試料は、CAB 濃度が 10 wt% および 30 wt% で、有機溶媒であるスチレンと MEK の濃度比が異なる溶液である。また、測定温度は 25 °C である。として CAB, スチレン, MEK 濃度がそれぞれ 30, 20, 50 wt% である溶液の濃度分布減衰時の信号波形を Fig. 4(a) に、y 軸を対数表示した波形を (b) に示す。(b) の波形は減衰開始直後と 2 ms 以降で傾きが変化する。したがって、2 つの異なる減衰時定数を持つ信号であるといえ、3 成分溶液特有の信号が検知できたといえる。そこでこの信号の 2 ms 以降の波形を解析することで τ_1 を分離し、大きい時定数である τ_2 を算出した。干渉縞間隔 4.97 μm おける τ_2 を Fig. 5 に示す。算出された値の標準偏差はほぼすべての溶液において 10 % 以内であった。CAB 濃度 10 wt%, 30 wt% のどちらの溶液でも時定数 τ_2 の濃度依存性がみられ、溶液内のスチレン濃度が増加するにつれて τ_2 は増加した。これは、相互拡散係数から予測される理論値と一致する結果であり、3 成分溶液の減衰挙動を捕らえられていることが示された。

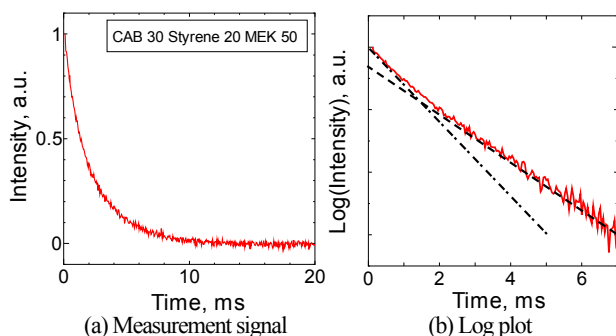


Fig. 4 Concentration decay signal of CAB/Styrene/MEK solutions.

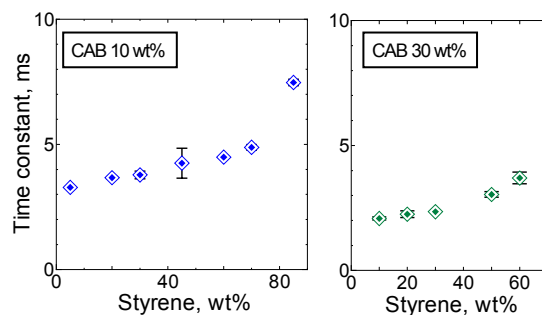


Fig. 5 Concentration dependence of time constant in CAB/Styrene/MEK ($A=4.97 \mu\text{m}$).

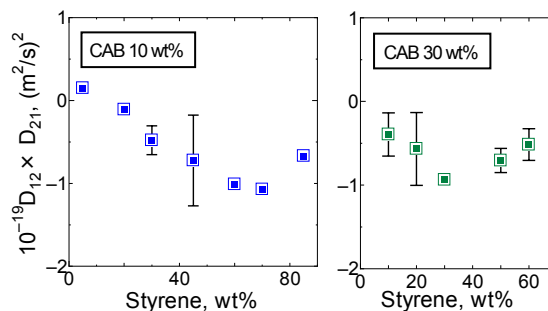


Fig. 6 Concentration dependence of $D_{12} \times D_{21}$ in CAB/Styrene/MEK.

6. 交差拡散係数の積の算出

測定された波形および算出された減衰時定数 τ_2 は、3 成分溶液の減衰挙動を捕らえていることが示唆された。溶液内の交差拡散の影響を検討するため、交差拡散係数の積 $D_{12} \times D_{21}$ を算出した。 $D_{12} \times D_{21}$ は、測定した τ_2 と測定時の干渉縞間隔 A および 2 成分溶液の相互拡散係数から推算した D_{11} , D_{22} を用い、(5)式の関係から求めた。その結果を Fig. 6 に示す。CAB 濃度 10 wt%, 30 wt% 溶液の $D_{12} \times D_{21}$ はともに 10^{-20} ~ 10^{-19} 程度と算出された。主拡散係数の積 $D_{11} \times D_{22}$ は 10^{-19} オーダーであるので、溶液内の交差拡散の影響は一般的な拡散と同等であると考えられる。さらに、 $D_{12} \times D_{21}$ には溶媒の混合比による依存性がみられた。その傾向から、一方の有機溶媒の含まれる量が少ない溶液は $D_{12} \times D_{21}$ が小さいため交差拡散の影響が比較的小さく、2 つの溶媒ある程度均等に存在する溶液では $D_{12} \times D_{21}$ の絶対値が大きいという。

また、算出された $D_{12} \times D_{21}$ の多くは負の値であった。これは D_{12} が負であり、CAB がスチレンの濃度勾配に逆らって高濃度側に移動する交差拡散特有の現象が生じていると予測される。

以上の結果から、CAB/スチレン/MEK 溶液内では交差拡散現象が存在し、溶液内の拡散現象に影響を与えるといえる。

7. 結論

- CAB/スチレン溶液および MEK/スチレン溶液の相互拡散係数を測定し、濃度依存性を明らかにした。
- 3 成分溶液である CAB/スチレン/MEK 溶液の濃度分布減衰時の信号の時定数を測定し、濃度依存性を示した。
- CAB/スチレン/MEK 溶液の交差拡散係数の積 $D_{12} \times D_{21}$ を算出した。また、濃度依存性が確認され、溶媒の混合比により溶液内の交差拡散の影響が異なることを示した。

参考文献

- [1] V. Vanag et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, (2009), 897-912.
 [2] M. Niwa et al., *J. Chem. Eng. Data*, **54**, (2009), 2708-2714.