

複雑流体の相分離に対する  
粘弾性・弾性効果の研究

荒木 武昭

# 目次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>3</b>
1.1 はじめに	3
1.2 相分離現象	3
1.2.1 相分離ダイナミクス	4
1.2.2 単純流体混合系の相分離に関する数値シミュレーション	5
1.3 複雑流体のレオロジー	8
1.3.1 高分子の粘弾性	8
1.3.2 コロイド分散系におけるレオロジー	9
1.3.3 ネマティック液晶における弾性	10
1.4 複雑流体系における相分離	11
1.4.1 粘弾性相分離現象	11
1.4.2 高分子・液晶混合系における相分離現象	13
1.5 本研究の目的	14
<b>第 2 章 動的非対称な系の粘弾性相分離</b>	<b>18</b>
2.1 粗視化型モデル	18
2.1.1 はじめに	18
2.1.2 二流体モデル	19
2.1.3 数値シミュレーション法	21
2.1.4 2次元系における数値シミュレーション結果	22
2.1.5 相分離初期過程	30
2.1.6 相溶化における粘弾性応力の影響	33
2.1.7 3次元系における数値シミュレーション結果	33
2.1.8 粗視化モデルのまとめ	44
2.2 流体粒子ダイナミクス	46
2.2.1 はじめに	46
2.2.2 計算手法	47
2.2.3 コロイド粒子の凝集過程	55
2.2.4 ネットワーク構造形成における濃度・温度依存性	66
2.2.5 ポテンシャル距離依存性	69
2.2.6 まとめ	70
2.3 Disconnectable Spring Dynamics	71
2.3.1 はじめに	71
2.3.2 計算手法	71

	2
2.3.3 実験との比較 . . . . .	75
2.3.4 温度 $T$ 依存性 . . . . .	77
2.3.5 $E - T$ 依存性 . . . . .	81
2.3.6 異方的な成長 . . . . .	83
2.3.7 弾性場を介した複数の穴の間の相関 . . . . .	89
2.3.8 まとめ . . . . .	90
2.4 粘弾性相分離現象のまとめ . . . . .	92
2.4.1 はじめに . . . . .	92
2.4.2 粘弾性応力の弾性率について . . . . .	95
2.4.3 粗視化モデルと DSD の関係について . . . . .	97
2.4.4 結び . . . . .	99
<b>第 3 章 高分子・液晶混合系</b>	<b>104</b>
3.1 はじめに . . . . .	104
3.2 高分子・液晶混合系のモデル . . . . .	104
3.3 相分離初期過程 . . . . .	112
3.4 相分離構造に対する液晶弾性場の影響 . . . . .	120
3.5 相分離ダイナミクスに対する流れ場の影響 . . . . .	126
3.6 まとめ . . . . .	130
<b>第 4 章 総括</b>	<b>135</b>
<b>謝辞</b>	<b>138</b>
<b>Appendix</b>	<b>139</b>
A コロイド粒子からなる鎖構造の切断について . . . . .	139
B 高分子・液晶混合系における時間発展方程式の導出 . . . . .	142
C ネマティックドロップレットの形状について . . . . .	144

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

複雑流体とは、高分子・液晶・コロイド・両親媒性分子といった物質群の総称である [1, 2]. (図 1.1.1) このような系を構成する分子間相互作用は  $k_B T$  程度と小さく系全体は電場・流動場などの外場に対し大きな応答を示すため、ソフトマテリアルとも呼ばれている. 複雑流体は非常に大きい内部自由度を持つため、多種多様な構造およびそれに伴う物性を示し、学術的・工学的側面から、近年大きな注目を集めている. また、その複雑な内部相互作用により相分離や相構造転移などの様々な相転移を示しやすいことも複雑流体の大きな特徴である.

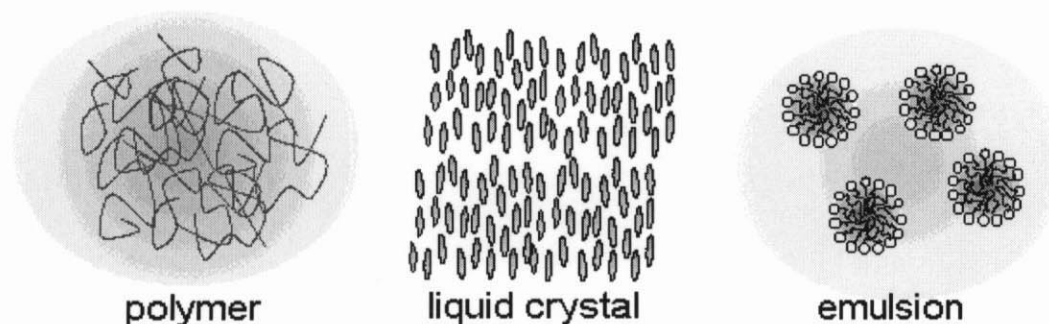


図 1.1.1: 複雑流体 (ソフトマテリアル) の物質群の例 (高分子・液晶・エマルジョン).

工業的側面から、高分子薄膜フィルムや高分子分散型液晶ディスプレイなど相分離した状態で複雑流体が用いられることがある. 相分離や相転移を表す相図などに関する静的な性質については、高分子系の Flory-Huggins 理論など複雑流体の特徴を取り入れた研究が数多く報告されているが、そのダイナミクスや相分離構造という点についてはあまり研究はなされておらず、多くの興味深い現象が未解明のままである [3]. 本論文では、複雑流体特有の粘弾性や弾性効果の相分離に及ぼす影響に関して、特に相分離パターンとその形成ダイナミクスに着目して行った数値シミュレーションによる研究について述べる.

## 1.2 相分離現象

相分離現象とは、均一に混ざっていた二成分混合系が温度などを変えることによって2つの相に分離することをいう [4, 5]. ここでは、複雑流体における相分離挙動について論じる前に、通常の二成分系における相分離現象について少し述べる.

二成分系における相図には、相溶領域と相分離領域を分けるバイノーダル線の他に、相分離過程の

違い、つまり不安定領域と準安定領域を区別するスピノーダル線が定義される。不安定領域ではスピノーダル分解によって、準安定領域においては核形成・成長によって相分離が起こる。

重力などの影響がない場合、相分離は等方的に進行する。その際、相分離構造を決定するのは、分離する割合、つまり組成比のみである。分離比がほぼ等しい場合には、互いの相が連結した相連結構造をとり、一方、比率が異なる場合には少数の相がドロップレットを形成するような海島構造をとることが知られているが、これは前述のスピノーダル分解と核形成・成長による違いではないことを付記しておく。(図 1.2.1)

しかしながら、どの比率でその構造の変化が起こるのか、またはその変化が連続的なものか不連続的なものかといった点については、いまだ明らかではない。後の章で述べるが、実際の系では、組成比以外の要因、つまり各成分の物性の違いなども相分離構造の決定に影響を及ぼす。

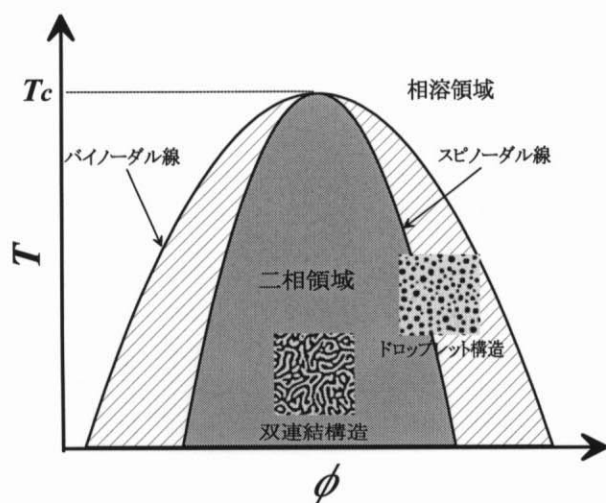


図 1.2.1: 二成分混合系の相分離に関する相図の模式図。

### 1.2.1 相分離ダイナミクス

一般的に相分離ダイナミクスを記述するモデルとして2つのものが知られている。1つは、合金系などにおけるもので固体モデル (model B) と呼ばれ、物質の輸送は拡散のみによって起こる。もう1つは、溶液系などを記述するもので流体モデル (model H) と呼ばれている [6]。流体モデルは、拡散過程の他に流れ場による輸送現象も記述する。

双連結構造・ドロップレット構造、いずれの場合も相分離構造は時間とともに界面エネルギーを減らすよう粗大化する。その際、系全体の相分離構造は統計的に自己相似的に成長する。つまり、ある時刻  $t$  における系の散乱関数  $S(\vec{q}, t)$  は、

$$S(\vec{q}, t) = q_m(t)^{-d} \tilde{S}(\vec{q}/q_m(t)) \quad (1.2.1)$$

と表すことができ、これを動的スケーリング則という。ここで、 $\vec{q}$  は波数ベクトル、 $q_m(t)$  はその時刻における特徴的な波数の大きさ、 $d$  は系の次元を表す。

粗大化の素過程として、固体系の場合には蒸発・凝集によるもの (Lifshitz-Slyozov) [7] のみであるが、流体系の場合にはその他に、双連結構造における流体管の不安定性によるもの (Siggia) [8] と、

ドロップレットの Brown 運動による衝突・合体機構 (Binder-Stauffer) [9] が知られている. (図 1.2.2) 流体管の不安定性による粗大化においては, 相分離構造は時間に比例して大きくなり ( $q_m(t) \propto t^{-1}$ ), また蒸発・凝集機構, 衝突・合体によるものでは, 時間の  $1/3$  乗に従い粗大化する ( $q_m(t) \propto t^{-1/3}$ ).

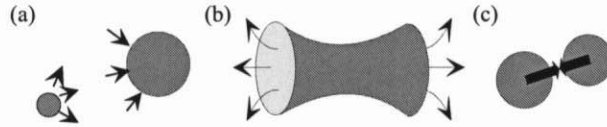


図 1.2.2: 相分離後期過程における粗大化の素過程. (a) 蒸発・凝集, (b) 流体管の不安定性, (c) ドロップレットの衝突・合体.

## 1.2.2 単純流体混合系の相分離に関する数値シミュレーション

以下では, 流体モデルを用いた数値シミュレーション例を紹介する.

流体モデルは, 濃度  $\phi$  と速度場  $\vec{v}$  を秩序変数とする粗視化モデルであり, 系の時間発展方程式は次のように書ける.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\phi \vec{v}) + L_\phi \nabla^2 \beta \mu_m + \theta, \quad (1.2.2)$$

$$\rho_0 \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{v} = -\vec{\nabla} \cdot \mathbf{\Pi} - \vec{\nabla} p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{\zeta} \quad (1.2.3)$$

ここで,  $L_\phi$  は濃度場に関する繰り込まれた拡散係数,  $p$  は非圧縮条件  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$  を満たすために導入した圧力,  $\eta$  は粘性率,  $\rho_0$  は密度を表す. また,  $\beta = 1/k_B T$  である. 式 (1.2.2), (1.2.3) は, それぞれ濃度に関する拡散方程式と Navier-Stokes 方程式に対応する.  $\mu_m$  は混合に関する化学ポテンシャルであり, 次式のように混合に関する自由エネルギー  $\mathcal{F}_m\{\phi\}$  を汎関数微分によって次のように定義される.

$$\mu_m\{\phi\} = \frac{\delta \mathcal{F}_m}{\delta \phi} \quad (1.2.4)$$

混合に関する自由エネルギーは,

$$\mathcal{F}_m\{\phi\} = \int d\vec{r} \left\{ f(\phi) + \frac{K(\phi)}{2} |\vec{\nabla} \phi|^2 \right\} \quad (1.2.5)$$

と書け, 自由エネルギー密度  $f(\phi)$  として, Landau 型

$$f_L(\phi, T) = \frac{a(T - T_c)}{2} \phi^2 + \frac{u}{4} \phi^4 \quad (1.2.6)$$

や ( $a, u$  は正の定数), 高分子溶液を記述する Flory-Huggins 型

$$f_{FH}(\phi, T) = k_B T \{ \phi \ln \phi / N_p + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi(T) \phi(1 - \phi) \} \quad (1.2.7)$$

などが用いられるが (式 (1.2.7) において,  $N_p$  は高分子の重合度を表し,  $\chi$  は相互作用パラメータであり温度に依存する), 本章では簡単のため Landau 型を用いることにする. また, 式 (1.2.5) 中の  $K(\phi)$  は一般的に濃度  $\phi$  の関数であるが (例えば,  $K \propto \{\phi(1 - \phi)\}^{-1}$ ), ここでは定数として扱う. Navier-Stokes 方程式 (1.2.3) 中の  $\mathbf{\Pi}$  は浸透圧テンソルであり, 化学ポテンシャルと

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{\Pi} = \phi \vec{\nabla} \mu_m \quad (1.2.8)$$

のように関係付けられる。この項は、相分離後期過程において界面張力に対応する。

また、式 (1.2.2), (1.2.3) 中の  $\theta$ ,  $\vec{\zeta}$  は、それぞれ濃度場、速度場に対する熱揺らぎを表し、揺動散逸定理によって輸送定数や粘性率と

$$\langle \theta(\vec{r}, t) \theta(\vec{r}', t') \rangle = -k_B T L_\phi \nabla^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'), \quad (1.2.9)$$

$$\langle \zeta_i(\vec{r}, t) \zeta_j(\vec{r}', t') \rangle = -k_B T \eta \nabla^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \delta_{ij} \quad (1.2.10)$$

のように関係付けられる。

流体モデルにおいて現れる重要な物理量として、界面の厚さを表す相関長  $\xi = \sqrt{K/a(T_c - T)}$ , 特徴的な拡散時間  $\tau_\xi = \xi^2/L_\phi$ , 平衡濃度  $\phi_e = \sqrt{a(T - T_c)/u}$  などがある。これらを用いて、式 (1.2.2), (1.2.3) を無次元化すると、

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Phi = -\vec{\nabla} \cdot (\Phi \vec{V}) + \vec{\nabla}^2 (-\Phi + \Phi^3 - \vec{\nabla}^2 \Phi) + \Theta, \quad (1.2.11)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial \tau} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{V} = -\Gamma \Phi \vec{\nabla} (-\Phi + \Phi^3 - \vec{\nabla}^2 \Phi) - \vec{\nabla} P + \Xi \vec{\nabla}^2 \vec{V} + \vec{Z} \quad (1.2.12)$$

となる。ここで、 $\vec{R} = \vec{r}/\xi$ ,  $\tau = t/\tau_\xi$ ,  $\Phi = \phi/\phi_e$ ,  $\vec{V} = \vec{v}\tau_\xi/\xi$ ,  $P = p\tau_\xi^2/\rho_0\xi^2$ ,  $\Theta = \theta\tau_\xi/\phi_e$ ,  $\vec{Z} = \vec{\zeta}\tau_\xi^2/\rho_0\xi$ ,  $\vec{\nabla} = \vec{\nabla}/\xi$  と無次元化した。

無次元化の結果、界面張力の大きさを表す  $\Gamma = \frac{a(T - T_c)\phi_e^2\tau_\xi^2}{\rho_0\beta\xi^2}$  と粘性応力を表す  $\Xi = \frac{\eta\tau_\xi}{\rho_0\xi^2}$  が新しいパラメータとして定義される。

一般的に相分離過程において流体力学的な慣性項の影響は小さいといわれている<sup>1</sup>。慣性項と非線形項を無視すると (Stokes 近似), 式 (1.2.12) は、

$$\vec{V}(\vec{R}) = \lambda \int d\vec{R}' T(\vec{R} - \vec{R}') \vec{F}(\vec{R}'), \quad (1.2.13)$$

$$\vec{F} = -\Phi \vec{\nabla} (-\Phi + \Phi^3 - \vec{\nabla}^2 \Phi) \quad (1.2.14)$$

のように書ける。ここで、 $\lambda = \Gamma/\Xi$  であり、また、 $T_{ij}(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi} (r_i r_j + r^2 \delta_{ij})/r^3$  は Oseen テンソルといい、非圧縮条件  $\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0$  を満たすよう導入されたものである。式 (1.2.13) から分かるように、流れ場の大きさは  $\lambda$  に比例するが、その  $\lambda$  は、

$$\lambda = \frac{\Gamma}{\Xi} = \frac{a(T - T_c)\phi_e^2\tau_\xi^2}{\eta\beta} = \frac{3\sigma\xi}{L_\phi\eta} \quad (1.2.15)$$

と書き直すことができる。ここで、 $\sigma$  は界面張力を表し Ginzburg-Landau モデルから導かれる  $\sigma = \frac{1}{3}K\phi_e^2/\xi$  という関係式を用いた。

Kawasaki によると繰り込まれた拡散定数は相分離点近傍において、

$$L_\phi = L_0 + \frac{k_B T_c}{6\pi\eta\xi} \quad (1.2.16)$$

と表すことができる。ここで、 $L_0$  は繰り込まれる前の裸の拡散定数であり、式 (1.2.16) において第二項と比べると十分小さい。また、相分離点近傍では界面張力は三次元系において、 $\sigma = A_\sigma k_B T_c/\xi^2$  と表されることが知られている ( $A_\sigma$  は、0.1 ~ 0.2 程度の定数)。結局、式 (1.2.16) は  $\lambda = 18\pi A_\sigma$  となり、これは 5 ~ 10 程度の定数である。熱揺らぎの項を無視すると、流体モデルにおいて重要な意味を持つパラメータは、仕込みの濃度  $\Phi_0$  のみとなる [10, 11]。

<sup>1</sup>慣性項の影響が無視できない場合、相分離構造は時間の  $2/3$  乗に従い粗大化すると予測されているが、そのような実験結果は報告されていない。

式 (1.2.11), (1.2.13) を数値的に解いて流体系における相分離のパターン形成を調べた。シミュレーション手法は、濃度場  $\Phi(\vec{R}, \tau)$  を時間・空間ともに離散化し、式 (1.2.11) に関しては陽的 Euler 法、式 (1.2.13) については Fourier 変換法 [12, 13] を用い、 $\lambda = 5$  とした。

図 1.2.3 は、3 次元数値シミュレーションによって得られた界面の様子を図示したもので、仕込みの濃度は  $\Phi_0 = 0.0, 0.2, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5$  とした。時刻  $\tau$  が異なるのは、対称組成に近いほど相分離が早く進行するためであるが、図示した結果はすべてスピノーダル分解によるものである。図 1.2.3 から、体積分率 30~35% 程度で双連結構造からドロップレット構造への変化が起きていることが分かる。しかしながら、この変化は明確なものではなく、この領域では双連結構造とドロップレット構造の共存状態も観測され、その比率が徐々に変わることによって構造変化が起こる。

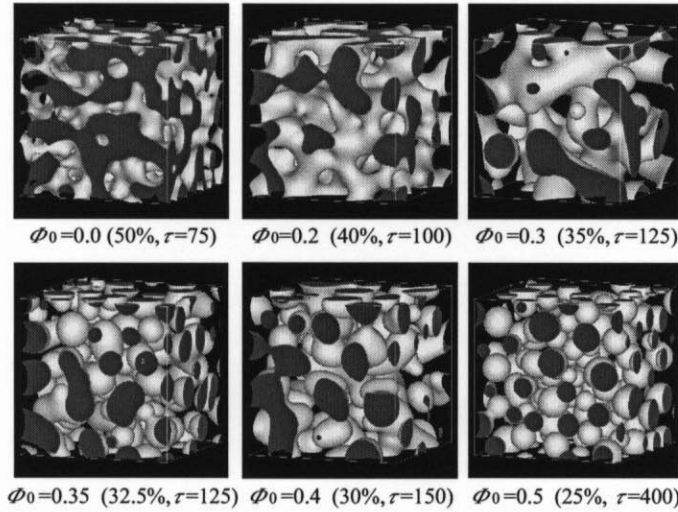


図 1.2.3: 流体系相分離における相分離構造の体積分率比による違い。( $\Phi_0 = 0.0, 0.2, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5$ )

図 1.2.4 は、相分離過程における特徴的波数  $Q_m(\tau)$  の時間発展の体積分率依存性を示したものである<sup>2</sup>。ここで、 $\tilde{\Phi}(\vec{Q})$  は無次元化した濃度場  $\Phi(\vec{R})$  を Fourier 変換したものである。対称組成の場合には双連結構造をとり、その結果よく知られているように  $Q_m$  は時間に反比例して減少している。しかしながら、体積分率 30% のものはドロップレット構造をしているものの、その成長は予測されているように  $\tau^{-1/3}$  に従うものではなく、双連結構造の結果と同じく  $\tau^{-1}$  に比例している。これは、ドロップレット間の衝突・合体において生じた流れ場が常に回りに影響を及ぼしているためと考えられる。一方、体積分率 25~30% の間で、 $Q_m$  の時間発展は大きく変化している。これは、ドロップレット間の平均距離が大きくなったため、前述の衝突・合体の際に生じた流れ場の他のドロップレットに対する影響が小さくなったことによるものと考えられる。また、ドロップレット構造の成長は Brown 運動による衝突・合体機構で説明される成長則  $Q_m \propto \tau^{-1/3}$  に従っていない。通常の流体系相分離における粗大化機構について、双連結構造の場合には時間に比例し、またドロップレット構造の場合には時間の  $1/3$  乗に従うことが通説になっているが、そのメカニズムに関しては、未だ明らかにされていない点も多くあり、より詳細な研究が期待される。

<sup>2</sup>特徴的波数は、 $Q_m(\tau) = \frac{\int d\vec{Q} Q \langle \tilde{\Phi}(\vec{Q}) \tilde{\Phi}(-\vec{Q}) \rangle}{\int d\vec{Q} \langle \tilde{\Phi}(\vec{Q}) \tilde{\Phi}(-\vec{Q}) \rangle}$  と定義する。



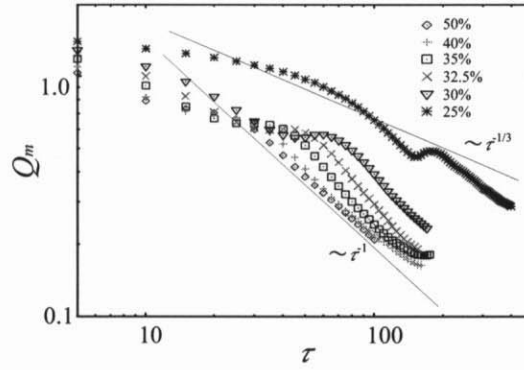


図 1.2.4: 流体系相分離における相分離構造の特徴的波数の時間発展のの体積分率比依存性.

### 1.3 複雑流体のレオロジー

複雑流体の持つ重要な物理的特性の1つは、変形に対する粘弾性や弾性といった力学的応答である。粘弾性とは、変形の早さに応じて力学的応答が変化すること、つまり、遅い変形に対しては流動的であるが、早い変形に対しては弾性的に振る舞うことをいう。以下に本研究で関わりのある高分子系・コロイド分散系・ネマティック液晶の粘弾性特性（レオロジー）について簡単に紹介する。

#### 1.3.1 高分子の粘弾性

高分子系は、同じ体積分率のモノマーのものに比べて大きい粘弾性特性を持つ [3, 14]。これは、高分子固有の内部モードや他の高分子との絡み合い効果などのためである。 $\vec{v}$  を流れ場とすると系のずり変形応力は、

$$\sigma_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \left\{ \partial_i v_j(t') + \partial_j v_i(t') - \frac{2}{d} \partial_k v_k(t') \delta_{ij} \right\} \quad (1.3.1)$$

と書くことができる。ここで  $G(t)$  は応力緩和関数である。準希薄および濃厚高分子溶液においては2つの応力緩和機構が重要になる。1つめは、ある変形に対し引き伸ばされた高分子鎖が平衡の長さに戻る過程で、Rouse モデルによって、

$$G(t) = \frac{\phi}{N} k_B T \sum_{p=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{2tp^2}{\tau_1}\right), \quad (1.3.2)$$

$$\tau_1 = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (1.3.3)$$

と表すことができる。ここで、 $\phi$  は濃度、 $N$  は高分子鎖の重合度、 $\zeta$  は溶媒との摩擦係数、 $b$  はセグメントの長さである。2つめの重要な緩和過程は絡まっていた高分子鎖が Brown 運動によってすり抜けることによるものである。 $t=0$  にずり歪  $\gamma$  を与えた後の応力緩和は、レプテーションモデルにより、

$$G(t) = \frac{3\phi k_B T}{5N_e} \psi(t), \quad (1.3.4)$$

$$\psi(t) = \sum_{p=1,3,5,\dots} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_d}\right), \quad (1.3.5)$$

$$\tau_d = \frac{1}{\pi^2} \frac{\zeta N^3 b^4}{k_B T a^2} \quad (1.3.6)$$

と予測される。\$a\$ はレプテーションモデルにおける管の直径、\$N\_e\$ は絡み合い点間の重合度である。ここで重要な点は、\$\tau\_1\$ と \$\tau\_d\$ の \$N\$ 依存性が異なることであり、これは高分子鎖が短い場合には Rouse モードが、長い場合にはレプテーションモードが重要になることを意味する。

しかしながら、実験的には、レプテーション時間 \$\tau\_d\$ の \$N\$ 依存性は \$N^3\$ より大きく \$N^{3.4}\$ 程度になることが知られている。また、Rendell *et al.* [15] によると濃度依存性も2つのモデル予測と異なり、

$$\tau_d \propto \phi^z N^{3.4} \quad (z = 1.4 - 1.7), \quad (1.3.7)$$

$$G(t=0) \propto \phi^2 \quad (1.3.8)$$

となることが指摘されている。

また、高分子を架橋してできるゲルも興味深いレオロジーを示す。ゲルにおける弾性応力は、ずり変形のみでなく体積変形も考慮し、

$$\sigma_{ij} = G_B(\partial_k u_k^p)\delta_{ij} + G_S \left\{ \partial_i u_j^p + \partial_j u_i^p - \frac{2}{d} \partial_k u_k^p \delta_{ij} \right\} \quad (1.3.9)$$

と書ける。ここで、\$G\_B\$、\$G\_S\$ はそれぞれ体積圧縮、ずり変形モードに対する弾性率である。式 (1.3.1) と異なり、応力は平均の流れ場 \$\vec{v}\$ ではなく高分子の変位 \$\vec{u}^p\$ によって記述されていることに注意しなければならない。これにより、ゲルの体積収縮転移など熱力学的な挙動に対して力学的な効果が重要な意味を持つことになる [16]。

### 1.3.2 コロイド分散系におけるレオロジー

コロイド粒子を液体に分散させると、粒子自体は何の内部自由度も持たないにも関わらず系全体は複雑なレオロジーを示す [17, 18]。流れ場 \$\vec{v}\$ は固体中に入り込むことができないため、液体中にコロイド粒子が存在すると、系全体に次のような実効的応力が生じる。

$$\sigma^{eff} = -p^{eff} \mathbf{I} + 2\eta \mathbf{E} - \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^N \left( \mathbf{S}_\alpha + \vec{r}_\beta \vec{F}_\alpha + \frac{1}{2} \epsilon \cdot \vec{T}_\alpha \right) \quad (1.3.10)$$

ここで、\$\epsilon\$ は、3 階の Levi-Civita テンソルである。\$\vec{F}\_\alpha\$、\$\vec{T}\_\alpha\$、\$\mathbf{S}\_\alpha\$ は、それぞれ粒子 \$\alpha\$ に働く力、トルク、応力極であり、次のように定義される。

$$\vec{F} = - \int_{S_p} (\vec{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) dS, \quad (1.3.11)$$

$$\vec{T} = - \int_{S_p} (\vec{r} - \vec{r}_c) \times (\vec{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) dS, \quad (1.3.12)$$

$$\mathbf{S} = -\frac{1}{2} \int_{S_p} ((\vec{r} - \vec{r}_c)(\vec{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) + (\vec{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\vec{r} - \vec{r}_c) - \frac{2}{d}(\vec{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_c) \mathbf{I}) dS, \quad (1.3.13)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = -p \mathbf{I} + \eta \{ \vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T \} \quad (1.3.14)$$

ここで、\$\eta\$ は液体の粘性率、\$p\$ は圧力、\$\int\_{S\_p} dS\$ は粒子表面における積分を表す (\$\vec{n}\$ はコロイド表面における法線ベクトル)。

系が希薄な場合には粒子間相互作用を無視することができ、Einstein によって実行的粘性率が、

$$\eta_{eff} = \eta \left( 1 + \frac{5}{2} \phi \right) \quad (1.3.15)$$

となることが示された。ここで、\$\phi\$ はコロイド粒子の体積分率である。体積分率が大きくなり粒子間の影響が無視できなくなると、式 (1.3.10) を解析的に解くことが困難になり、いくつかのモデルや数値計算手法が提案されている。

最も広く用いられている手法は Stokes 動力学法であり、この方法は慣性の影響を無視することで粒子  $\alpha$  に働く力  $\vec{F}_\alpha$  とその速度  $\vec{v}_\alpha$  を抵抗テンソル  $\mathbf{R}_{\alpha\beta}$  を用いて次のように関係付ける。

$$\sum_{\beta} \mathbf{R}_{\alpha\beta} \vec{v}_\beta + \vec{F}_\alpha = 0 \quad (1.3.16)$$

粒子  $\alpha, \beta$  間の抵抗テンソル  $\mathbf{R}_{\alpha\beta}$  は2つの極限において、

$$R_{\alpha\beta} \approx -\frac{\eta a^2}{(r_{\alpha\beta} - a)} \quad \text{for} \quad r_{\alpha\beta} \approx a, \quad (1.3.17)$$

$$R_{\alpha\beta} \approx -\frac{\eta a^4}{r_{\alpha\beta}^3} \quad \text{for} \quad r_{\alpha\beta} \gg a \quad (1.3.18)$$

と近似的な依存性を示す。ここで、 $a$  はコロイド粒子の直径、また、 $r_{\alpha\beta} = |\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|$  である。式 (1.3.17) が示すように、コロイド粒子どうしが近づくと  $R_{\alpha\beta}$  が発散するのは、粒子間にはさまれた溶媒を吐き出すことによる応力が強くなるためであり、これは潤滑効果<sup>3</sup>と呼ばれている。また、中間的な場合には、式 (1.3.16) は Oseen テンソルを用いて、

$$\vec{v}_\alpha = \frac{1}{6\pi\eta a} \vec{F}_\alpha + \sum_{\beta} \frac{1}{8\pi\eta r_{\alpha\beta}} \left( \delta_{\alpha\beta} + \frac{\vec{r}_{\alpha\beta} \vec{r}_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^2} \right) \cdot \vec{F}_\beta \quad (1.3.19)$$

と変形することができる。

### 1.3.3 ネマティック液晶における弾性

ネマティック相などの液晶相は系全体は流動的であるが、その配向秩序により弾性的な特性を持つ。ネマティック液晶相における局所的な秩序変数テンソル  $Q_{ij}(\vec{r})$  は、分子の配向ベクトル  $\hat{n}$  を用いて次のように位置ベクトル  $\vec{r}$  まわりの微小空間  $\delta V$  において平均化することにより定義される [19, 20]。

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \frac{d}{d-1} \left\langle \hat{n}_i \hat{n}_j - \frac{1}{d} \delta_{ij} \right\rangle_{\delta V} \quad (1.3.20)$$

これを変形することにより、スカラー配向秩序変数  $Q(\vec{r})$  と配向ベクトル  $\vec{n}(\vec{r})$  を定義することができる。ただし、 $d$  は配向ベクトルの次元。

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \frac{3}{2} Q(\vec{r}) \left\{ n_i(\vec{r}) n_j(\vec{r}) - \frac{1}{d} \delta_{ij} \right\} \quad (1.3.21)$$

アイソトロピック-ネマティック相転移は1次転移であるから、系は Landau-de Gennes 型自由エネルギーと Frank 弾性エネルギーを用いて記述することができる。

$$\mathcal{F}_{LC} = \int d\vec{r} \{ f_{LdG}(Q_{ij}, T) + f_e(Q_{ij}) \}, \quad (1.3.22)$$

$$f_{LdG}(Q_{ij}, T) = f_0 + \frac{1}{2} A_0 (T - T^*) Q_{ij} Q_{ji} - \frac{1}{3} B Q_{ij} Q_{jk} Q_{ki} + \frac{1}{4} C (Q_{ij} Q_{ji})^2 + \dots, \quad (1.3.23)$$

$$f_e(Q_{ij}) = L_1 (\partial_i Q_{jk})^2 + L_2 (\partial_i Q_{ij})^2 \quad (1.3.24)$$

ここで、 $f_0$  は温度に依存しない項、 $A_0, B, C$  はある正の定数、 $T^*$  はアイソトロピック相の絶対不安定化温度である。式 (1.3.24) はネマティック液晶における弾性エネルギーであるが、これはしばしば配向ベクトル  $\vec{n}$  を用いて

$$f'_e(\vec{n}) = \frac{1}{2} K_1 (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 \{ \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) \}^2 \quad (1.3.25)$$

<sup>3</sup>lubrication effect

と表されることがある。ここで、 $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  はそれぞれ配向ベクトルの拡がり, 曲がり, ねじれモードに対する弾性率であり, 式 (1.3.24) における係数と  $K_1 = K_3 = (2L_1 + L_2)Q^2$ ,  $K_2 = 2L_1Q^2$  という関係がある。

流れ場  $\vec{v}$  が存在する際の系の時間発展方程式は,  $Q_{ij}$  は対称な非保存量テンソル,  $\vec{v}$  は保存量であるから対称性から考えて次のように書くことができる [21].

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_k \partial_k\right) Q_{ij} = Q_{ik} \kappa_{kj}^a - \kappa_{ik}^a Q_{kj} + \beta_1 \kappa_{ij}^s + \frac{1}{\beta_2} H_{ij}, \quad (1.3.26)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_k \partial_k\right) v_i = \partial_j \sigma_{ij} \quad (1.3.27)$$

ここで,  $H_{ij} = -\delta \mathcal{F}_{LC} / \delta Q_{ij}$  は配向場に働く力, また,  $\kappa_{ij}^s = (\partial_i v_j + \partial_j v_i - \frac{1}{d} \partial_k v_k \delta_{ij})$ ,  $\kappa_{ij}^a = \partial_i v_j - \partial_j v_i$  はそれぞれ対称化, 非対称化された速度勾配テンソルである<sup>4</sup>.

一方, 式 (1.3.27) 中の  $\sigma$  は力学的な応力を表し,

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^s + \sigma_{ij}^a + \sigma_{ij}^d - p \delta_{ij}, \quad (1.3.28)$$

$$\sigma_{ij}^s = \beta_3 \kappa_{ij}^s - \beta_1 H_{ij}, \quad (1.3.29)$$

$$\sigma_{ij}^a = H_{ik} Q_{kj} - Q_{ik} H_{kj}, \quad (1.3.30)$$

$$\sigma_{ij}^d = -\frac{\delta \mathcal{F}_{LC}}{\delta (\partial_i Q_{kl})} \partial_j Q_{kl} \quad (1.3.31)$$

のように書くことができる。ここで,  $p$  は圧力,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  はそれぞれ液晶分子の回転拡散と系の粘性率<sup>5</sup>に関係した正の定数である。 $\beta_1$  は配向場と速度場の結合を表す定数であり, 分子の形状に依存する。 $\beta_1 = 0$  の場合は, 配向場は流れ場に従い回転するだけであるが,  $\beta_1 > 0$  のとき液晶分子は流れ場に揃おうとする。

## 1.4 複雑流体系における相分離

前に述べたように, 複雑流体の相分離現象に関して相図などの静的な性質について多くの研究が報告されている。一方, 相分離パターンやダイナミクスについてはあまり研究はなされておらず, 1.2 節で述べた単純混合系によるものによって記述できると考えられてきた。しかしながら, いくつか複雑流体混合系において, 一般的な相分離モデルでは説明できない相分離パターンやその形成ダイナミクスが報告されている。本論文では, 具体的に2つの相分離現象について行った研究について考える。1つめは動的に非対称な系における粘弾性相分離現象, もう1つは高分子・液晶混合系における相分離現象である。以下にこれらの相分離現象について行われてきた実験的研究について簡単に紹介する。

### 1.4.1 粘弾性相分離現象

高分子溶液における相分離現象は, 前述の単純流体系と同じ相分離クラス (流体モデル) に属すると考えられてきた。しかしながら, Tanaka によって高分子溶液を深く温度クエンチした場合において, 通常とは異なる相分離様式が見出され, 粘弾性相分離現象と名づけられた [22, 23].

<sup>4</sup>  $s$ ,  $a$  はそれぞれ対称, 非対称を表す。

<sup>5</sup> 一般的に粘性率は配向ベクトル  $\vec{n}$  の向きに依存し, 粘性応力は粘性率テンソル  $\nu_{ijkl} = \nu_2(\delta_{jl}\delta_{ik} + \delta_{il}\delta_{jk}) + 2(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3)n_i n_j n_k n_l + (\nu_3 - \nu_2)(n_j n_l \delta_{ik} + n_j n_k \delta_{il} + n_i n_k \delta_{jl} + n_i n_l \delta_{jk}) + (\nu_4 - \nu_2)\delta_{ij}\delta_{kl} + (\nu_5 - \nu_4 + \nu_2)(\delta_{ij}n_k n_l + \delta_{kl}n_i n_j)$  を用いて  $\sigma_{ij}^v = -\nu_{ijkl}\partial_l v_k$  と表される。

図 1.4.1 は、臨界組成における高分子溶液 (Polystyrene( $M_w = 1.90 \times 10^5$ )-Diethyl malonate) を深くクエンチした場合 ( $T_c = 11.6 \rightarrow 0.0^\circ\text{C}$ ) の相分離パターンの時間発展の様子である。濃い相が高分子リッチ相である。臨界組成であるが、高分子溶液系の相図の非対称性から分離比は異なり、平衡状態において高分子リッチが少数相となる。温度クエンチは、スピノーダル領域に行われている。

この新しい相分離様式においては、以下のように時間発展する。まず、しばらくのインキュベーション時間の後、多数相である溶媒リッチ相が核を形成することにより相分離が進行する (図 1.4.1(a,b,c))。その後、高分子リッチ相は、ゲルの体積収縮のように溶媒を吐き出すことにより、体積分率を減らしていく (図 1.4.1(d,e))。このように少数相である粘弾性的特性の大きい高分子リッチ相が連結したまま体積収縮を起こす結果、少数相が連結したネットワーク構造が形成される (図 1.4.1(f,g))。さらに時間が経つと、粘弾性が緩和しネットワーク構造を支えきれなくなり、構造がちぎれ界面エネルギーを減らすよう球形へと形態緩和していく (図 1.4.1(h))。

つまり、粘弾性相分離現象は、海島構造の逆転 (相反転) と少数相によるネットワーク構造の形成という通常の相分離様式では見られない特徴を持っている。粘弾性の大きい高分子リッチ相が連結しているため、このネットワーク構造の意図的な制御が可能になることは、軽くて丈夫な高分子材料の設計に重要な役割を果たすものと考えられる。

このネットワーク構造の他に、高分子溶液の混合比やクエンチ温度など変えることにより、系が完全にゲル状に振舞う領域や、Brown 運動しているドロップレット同士が衝突しても合体しない領域 (Moving Droplet 相) なども観測され、これらも粘弾性相分離の一面であると考えられている。しかしながら、本研究では特に前述のネットワーク構造に注目して研究を行う。

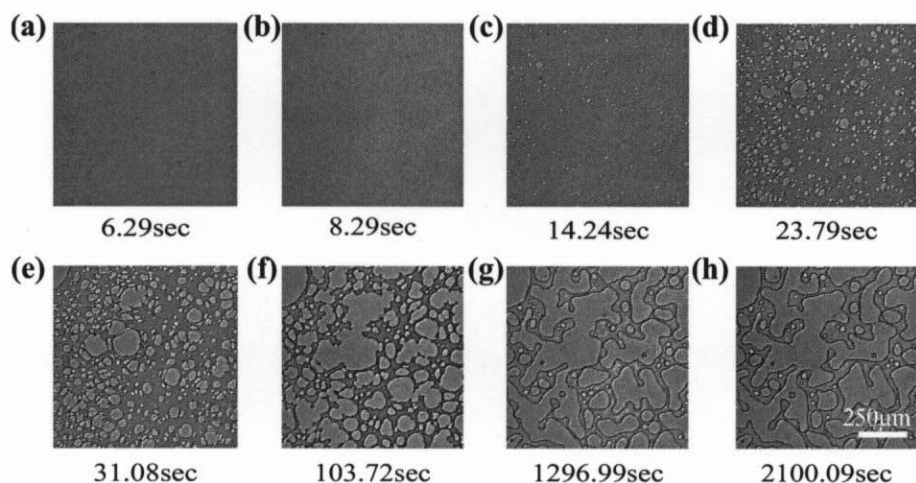


図 1.4.1: 位相差顕微鏡観察による臨界組成における高分子溶液 (Polystyrene( $M_w = 1.90 \times 10^5$ )-Diethyl malonate) を深くクエンチした場合 ( $\Delta T = 11.6\text{K}$ ) の相分離パターンの時間発展の様子。

また高分子溶液だけでなく、一方の成分のガラス転移点が相分離温度の近傍にあるような高分子混合系、コロイド分散系、界面活性剤水溶液のミセル領域などにおいても粘弾性相分離現象が観察された [24–26]。このことは、粘弾性相分離が絡み合い効果のような高分子系特有の性質によるものではないことを意味している。これらは、大きいのろまな分子と小さいすばやい分子が混合した系であることから、このような系は動的に非対称な混合系ということが出来る (図 1.4.2)。

動的に非対称な系における相分離では、初期過程において遅い成分が相互作用ネットワークを形

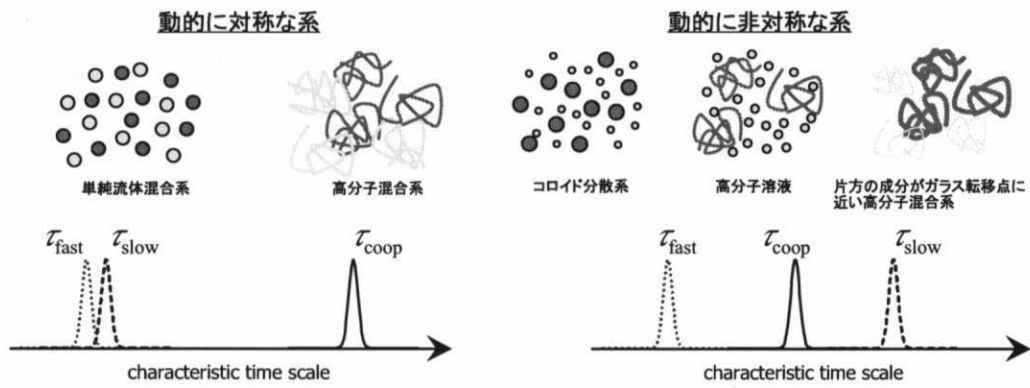


図 1.4.2: 動的に対称性な系と非対称な系の例.

成する. そのネットワークは構造を支えることができ, 巨視的に観察すると過渡的にゲルとして振る舞い, そして, この過渡的ゲル状態とその緩和こそが粘弾性相分離の本質であると考えている (図 1.4.3).

これらの実験的研究を受け, 粘弾性相分離のパターン形成に関するいくつかの数値的研究が報告された. 二流体モデルを用いた Taniguchi and Onuki [27], 濃度に依存する拡散定数を用いた固体モデルに関する Sappelt and Jäckle [28], 高分子鎖を扱った分子動力学を用いた Bhattacharya *et al.* [29] の研究がその例である. しかしながら, これらの研究はそれぞれ粘弾性相分離の一面は説明しているものの, 時間発展の様子の全体を記述することはできていない.

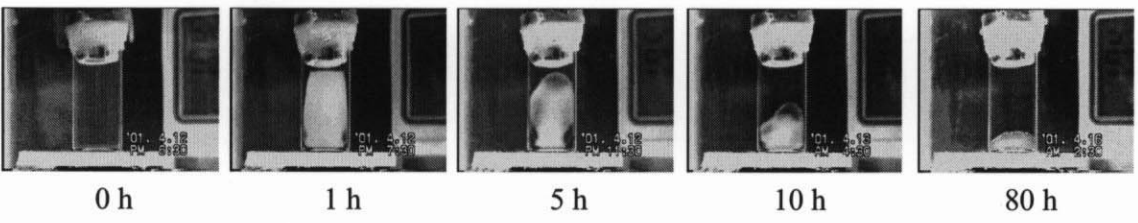


図 1.4.3: 容器中で観察して高分子溶液の相分離に伴う過渡的ゲル状態の時間変化. PS ( $M_w = 3.8 \times 10^6$ )/DEM ( $T_c = 18.0 \rightarrow 10.0^\circ\text{C}$ ).

1.4.2 高分子・液晶混合系における相分離現象

液晶ディスプレイパネルの材料として使われる高分子分散型液晶 (PDLC<sup>6</sup>) は, 高分子と液晶の混合系を (重合<sup>7</sup>または温度誘起<sup>8</sup>) 相分離させることによって作成される. この系は, 相分離現象の他に液晶化という秩序化が競合するため興味深い複雑な相挙動を示すため, 学術的な面からも多くの研究がなされている [30,31]. 図 1.4.4 は, 高分子・液晶混合系における相図の模式図である. 一般的に液晶化温度は混合比に依存する. つまり, 高分子 (等方) 成分が増えると希釈効果により液晶化

<sup>6</sup>Polymer-dispersed liquid crystal  
<sup>7</sup>Polymerization induced phase separation, PIPS  
<sup>8</sup>Temperature induced phase separation, TIPS

温度は減少する．この希釈効果と相分離が競合することにより，相図は図 1.4.4 のように非対称な形になる [32]．

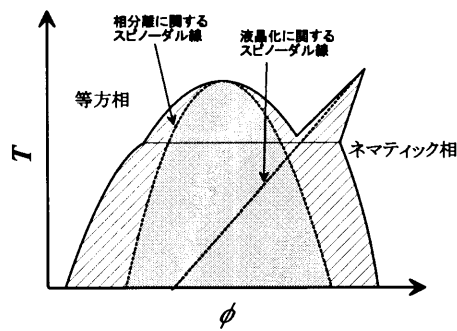


図 1.4.4: 高分子・液晶混合系における相図の模式図．縦軸  $T$  は温度，横軸  $\phi$  は液晶成分の濃度を表す．

濃度は保存量，液晶化に関する秩序変数は非保存量であるから相転移ダイナミクスは  $\text{He}^3\text{-He}^4$  混合系の三重点近傍における相分離と超流動相転移の競合と同じ model C に属する<sup>9</sup> [6]．相分離初期過程においては，2つの秩序変数に関する動的方程式を線形化することにより解析的な研究がなされている [33]．また，後期過程に関してもいくつかの数値的研究が報告されている [34, 35]．しかしながら，相分離パターンの成長に関してはあまり研究がなされていない．図 1.4.5 は，擬高分子・液晶混合系における相分離パターンの時間発展の様子を偏光顕微鏡を用いて観察したものである [36, 37]．ここで，明るく見える相が液晶リッチ相であるが，この相は多数相であるにも関わらず，ドロップレット構造を形成している．前述の粘弾性相分離においては，少数相の持つ大きな粘弾性的特性がパターン形成に重要であるが，この高分子・液晶混合系においては多数相であるネマティック相の Frank 弾性が重要な役割を果たすものと考えられる．

## 1.5 本研究の目的

複雑流体系における相分離現象について，高分子系の Flory-Huggins 理論などによる相図のように静的な性質に関しては多くの研究が報告されている．また，相分離パターンやダイナミクスについては，複雑流体固有の性質はあまり考慮されておらず，通常の相分離モデルによって記述することができるとかが得られてきた．しかしながら，1.4 節で述べた粘弾性相分離現象や高分子・液晶混合系の相分離のように，通常の相分離モデルでは説明できないような現象が実験的に観測されており，これらは複雑流体の持つ力学的特性が大きく影響した結果であると考えている．本研究の目的は，複雑流体の持つ大きな特徴の 1 つである力学的特性に注目し，相分離のパターンおよびその形成ダイナミクスにおける力学的特性の影響を数値シミュレーションを用いて明らかにすることである．

第 2 章では，高分子溶液などの動的に非対称な系で観測される粘弾性相分離現象についての研究を報告する．粘弾性相分離においては，流体相分離の常識に反し少数相が連結したネットワーク構造をとる場合がある．このようなネットワーク構造の意図的な制御が可能になると，例えば軽くて硬い高分子材料など新しい材料設計に有用な知見を与えるものと考えられる．ここでは，動的に非

<sup>9</sup>実際には，流れ場も介在するので新しいクラスに属する．

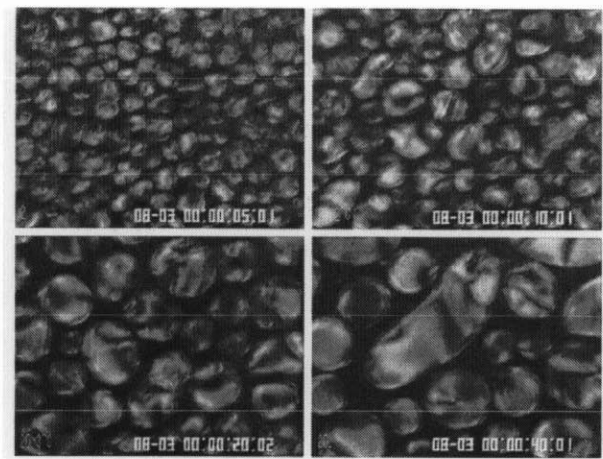


図 1.4.5: 擬二成分系 (等方液体 (EHA-UN1102 1:1 混合系)・ネマティック混合液晶 E8) における相分離パターンの偏光顕微鏡観察像. 混合比は E8 が 80%, 相分離温度は  $T = 20^{\circ}\text{C}$ . 相分離時間は, 左上から 5, 10, 20, 40 秒.

対称な系における過渡的ゲルの形成とその緩和という点に注目して, 3つの異なる視点から研究を行う. 1つめは, 二流体モデルを用いたマクロな視点からの粘弾性相分離の構造発展に関する研究である (2.1 節). この研究により, 初めて実験的に観測された粘弾性相分離の時間発展の様子を定性的に再現することができた. 2つめは, 流体粒子ダイナミクス法を用い最も単純な動的非対称系であるコロイド分散系の凝集過程を調べ, 過渡的ゲルの発現機構とその振る舞いについてを研究を行った (2.2 節). 3つめは, 切断するバネモデルを用いた相分離構造の力学的側面に注目した研究 (2.3 節). 本章の最後に, 3つの研究の関係と粘弾性相分離の普遍性について議論する (2.4 節).

第 3 章では, 液晶パネルなどに用いられる高分子・液晶混合系についての研究結果を述べる. この系は, 相分離の他に液晶相におけるアイソトロピック-ネマティック転移という秩序化が競合するため, model C という相転移ダイナミクスクラスに属する. この競合現象を扱ったいくつかの理論的・数値的研究が報告されているが, これまでの研究では流れ場の寄与は無視されてきた. 本研究では, 初めて流れ場の寄与を導入することにより相分離パターンの時間発展に関する有用な知見を得ることができた.



## 参考文献

- [1] I.W. Hamley, *Introduction to Soft Matter*, Wiley (New York, 2000).
- [2] P.M. Chaikin and T. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, (Cambridge Univ. Press, 1995).
- [3] 土井 正男・小貫 明, 高分子物理・相転移ダイナミクス, 第2版 (岩波講座「現代物理学の基礎」第19巻)(岩波書店, 1996).
- [4] J.D. Gunton, M. San Miguel, and P. Sahni, in *Phase Transition and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J.H. Lebowitz (Academic, London, 1983), Vol. 8.
- [5] A.J. Bray, *Adv. Phys.* **43**, 357 (1994).
- [6] P.C. Hohenberg and B.I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1976).
- [7] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
- [8] E.D. Siggia, *Phys. Rev. A* **20**, 595 (1979).
- [9] K. Binder and D. Stauffer, *Adv. Phys.* **25**, 343 (1976).
- [10] 川崎 恭治, 非平衡と相転移 —メソスケールの統計物理学—, (朝倉書店, 2000).
- [11] K. Kawasaki and T. Ohta, *Prog. Theor. Phys.* **59**, 362 (1978).
- [12] A. Shinozaki and Y. Oono, *Phys. Rev. E* **48**, 2622 (1993).
- [13] H. Tanaka and T. Araki, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 389 (1998).
- [14] P.G. deGennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, (Oxford Univ. Press, 1986).
- [15] R.W. Rendell, K.L. Ngai, and G.B. McKenna, *Macromolecules* **20**, 2250 (1987).
- [16] T. Toyoich, L.O. Hocker, and B. Benedek, *J. Chem. Phys.* **59**, 5151 (1973).
- [17] 神山 新一・佐藤 明, 流体ミクロ・シミュレーション, (分子シミュレーション講座, 第3巻), (朝倉書店, 1997).
- [18] W.B. Russel, D.A. Saville, and W.R. Schowalter, *Colloidal Dispersion*, (Cambridge Univ. Press, 1989).
- [19] 岡野 光治・小林 駿介, 液晶・基礎編, (培風館, 1985).

- [20] P.G. deGennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals (2nd edition)*, (Oxford Univ. Press, 1993).
- [21] *Pattern Formation in Liquid Crystals* edited by A. Buka and L. Kramer (Springer, New York, 1995).
- [22] H. Tanaka, J. Chem. Phys. **100**, 5253 (1994) and references therein.
- [23] H. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter **12**, R207 (2000).
- [24] T. Koyama and H. Tanaka, unpublished (private communication).
- [25] H. Tanaka, Phys. Rev. E **59**, 6842 (1999).
- [26] H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **76**, 787 (1996).
- [27] T. Taniguchi and A. Onuki, Phys. Rev. Lett. **77**, 4910 (1996).
- [28] D. Sappelt and J. Jäcke, Europhys. Lett. **37**, 13 (1997); D. Sappelt and J. Jäcke, Physica A **240**, 453 (1997); D. Sappelt and J. Jäcke, Polymer **39**, 5253 (1998).
- [29] A. Bhattacharya, S.D. Mahanti, and A. Chakrabarti, Phys. Rev. Lett. **80**, 333 (1998); H. Liu, A. Bhattacharya, and A. Chakrabarti, J. Chem. Phys. **111**, 11183 (1999).
- [30] P.S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions* (World Scientific, Singapore, 1995).
- [31] J.W. Doane, A. Golemme, J.L. West, J.B. Whitehead Jr., and B.-G. Wu, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **165**, 511 (1988).
- [32] See *e.g.* C. Shen and T. Kyu, J. Chem. Phys. **102**, 556 (1995).
- [33] M. Doi, T. Shimada, and K. Okano, J. Chem. Phys. **88**, 4070 (1988).
- [34] Y. Lansac, F. Fried, and P. Maïssa, Liq. Cryst. **18**, 829 (1995).
- [35] A.M. Lapeña, S.C. Glotzer, S.A. Langer, and A.J. Liu, Phys. Rev. E **60**, R29 (1999).
- [36] N. Masuda, Ph.D thesis (1997) and private communication.
- [37] N. Masuda and H. Tanaka, (unpublished).