

第2章 動的非対称な系の粘弾性相分離

2.1 粗視化型モデル

2.1.1 はじめに

高分子溶液系などの動的に非対称な系では、通常の相分離モデル [1-8] ではできないような相分離挙動を示すことがある。例えば、海島構造の逆転といった相分離構造の変化や、ドロップレットどうしが衝突しても合体しない Moving Droplets 相などである [9-18]。通常の相分離では前章で述べたように、少数相はドロップレット構造を形成し、それが衝突・合体をしながら相分離が進行していくが、粘弾性相分離現象では、少数相が過渡的に連結しネットワーク構造を形成することがある。この形成メカニズムについては明らかにされていなかったが、この物理的起源を明らかにすることは、動的に非対称な系を用いた材料を意図的に制御するために非常に有用であると考えられる。そこで、本研究では粘弾性相分離の挙動のうち、少数相のネットワーク構造の形成における発現メカニズムと3次元相分離構造の特徴の解明に注目して研究を行う。高分子溶液系の粘弾性相分離におけるネットワーク構造の形成は、図 1.4.1 で示したようにクエンチ後の時間順に、(i) 多数相である溶媒リッチな相の核生成、(ii) 高分子リッチ相の体積収縮、(iii) 少数相のネットワーク構造の形成、(iv) ネットワークの切断とそれに伴う孤立したドロップレット構造への相反転といった特徴を持つ。このことから明らかにように粘弾性相分離では、通常の相分離で観測される相分離構造の自己相似性や動的スケールリング則といった特徴は見られない。

これまで、Tanaka が実験的に見出した粘弾性相分離に対し、数値シミュレーションを用いたいくつかの研究が報告されてきた。Sappelt and Jäckle [19] や Ahluwalia [20] は、高分子系のガラス転移に伴う拡散定数の減少を考え、固体モデル (model B) の拡散定数に非対称な濃度依存性を仮定し、相分離パターンの時間発展について研究を行った。その結果、相分離初期において溶媒リッチ相が多数相であっても選択的に核形成し、粘弾性相分離で観測されているような海島構造の逆転といった特徴を再現することができたが、ネットワーク構造は観測されなかった。Taniguchi and Onuki は二流体モデルを用いて数値シミュレーションを行い、ネットワーク構造の形成における粘弾性応力の重要性を示した [21]。しかしながら、海島構造の逆転などは見られず実験結果を再現しているとは言い難い。また、Bhattacharya *et al.* [22] や Liu *et al.* [23] は高分子鎖の連結性を取り入れた MD シミュレーションを行い、粘弾性相分離における高分子鎖の絡み合いの役割について報告している。

本節では、ずり応力のみを考慮していた動的に非対称な系における濃度揺らぎを扱った二流体モデルに、過渡的ゲルの発現を扱うために初めて導入した体積応力の役割について明らかにし、その数値シミュレーションの結果得られる粘弾性相分離の相構造の特徴づけに注目して行った研究について報告する。

2.1.2 二流体モデル

ここでは、本研究で用いる粘弾性相分離を記述するための粗視化した Lanvevin 方程式系について述べる。粘弾性相分離は高分子溶液系以外の動的に非対称な系でも起こるものと考えているが、本節では簡単のために高分子溶液系を扱うことにする。このモデルは粗視化した濃度に対する粘弾性応力の効果を取り入れた二流体モデルに基づくものである [24-37]。

座標 \vec{r} 、時刻 t における高分子の粗視化した体積分率を $\phi(\vec{r}, t)$ とすると、系の混合に関する自由エネルギー汎関数は、

$$F_{mix}\{\phi, T\} = \int \left\{ d\vec{r} \left\{ f_{FH}(\phi, T) + C|\vec{\nabla}\phi|^2/2 \right\} \right\} \quad (2.1.1)$$

と書くことができる。 $f_{FH}(\phi, T)$ は、

$$f_{FH}(\phi, T) = k_B T \left\{ (1/N_p)\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi(T)\phi(1 - \phi) \right\} \quad (2.1.2)$$

という Flory-Huggins 型の混合自由エネルギーである。ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度、 N_p は高分子の重合度、 $\chi(T)$ は相互作用パラメータである。 C は界面張力に関係した濃度勾配に伴うエネルギー増加の係数である。一般に高分子系では、 C は定数ではなく、例えば $C \propto \phi(1 - \phi)$ といったように濃度の関数である。しかしながら、本研究では相分離挙動における粘弾性応力の影響に注目するために、粘弾性応力以外の構成成分の非対称性を無視するよう C は定数であるとした。同様の理由で、重合度も $N_p = 1$ としている。つまり、粘弾性応力が緩和しきった後の系を構成する成分の性質は等価であると仮定した。

次に時間発展方程式について述べる。 \vec{v}^p と \vec{v}^s を、それぞれ高分子と溶媒の速度場とすると、高分子の保存の式は、

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\phi \vec{v}^p) + \theta \quad (2.1.3)$$

となる。ここで、 θ は熱揺らぎを表す。このモデルでは、高分子と溶媒の二成分間の速度差に起因する摩擦力が、浸透圧テンソル Π と粘弾性応力テンソル σ による力に釣り合っている状況を考える。

$$\zeta(\vec{v}^p - \vec{v}^s) = -(1 - \phi) \left[\vec{\nabla} \cdot \Pi - \vec{\nabla} \cdot \sigma \right] \quad (2.1.4)$$

ζ は 2 成分間の摩擦係数である。また、浸透圧テンソルは、混合の自由エネルギー (式 (2.1.1)) と

$$\vec{\nabla} \cdot \Pi = \phi \vec{\nabla} \frac{\delta F_{mix}}{\delta \phi} = \phi \vec{\nabla} \left(\frac{\partial f_{FH}}{\partial \phi} - C \nabla^2 \phi \right) \quad (2.1.5)$$

と関係付けられる。

平均の流れ場 $\vec{v} = \phi \vec{v}^p + (1 - \phi) \vec{v}^s$ に対しては、

$$\rho_0 \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{v} = -\vec{\nabla} \cdot \Pi + \vec{\nabla} \cdot \sigma - \vec{\nabla} \bar{p} + \eta_s \nabla^2 \vec{v} \quad (2.1.6)$$

という Navier-Stokes 方程式が成り立つ。 ρ_0 は平均の密度、 η_s は溶媒成分の粘性率である。また、 \bar{p} は、非圧縮条件、

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (2.1.7)$$

を満たすように導入した圧力である。

この系では、 ϕ や \vec{v} の時間変化は十分遅いため、式 (2.1.6) の左辺は次のように無視することができる。

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \approx 0 \quad (2.1.8)$$

このとき、式 (2.1.6) は非圧縮条件 (式 (2.1.7)) のもとで、

$$\vec{v}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \mathbf{T}(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \left\{ \vec{\nabla} \cdot \left(-\mathbf{\Pi}(\vec{r}') + \boldsymbol{\sigma}(\vec{r}') \right) \right\} \quad (2.1.9)$$

と変形することができる。ここで、 $\mathbf{T}(\vec{r})$ は、

$$\mathbf{T}(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi\eta_s r} \left[\mathbf{I} + \frac{\vec{r}\vec{r}}{r^2} \right] \quad (2.1.10)$$

という Oseen テンソルである。ただし、 \mathbf{I} は、単位テンソルである。したがって、 \vec{v}^p は、

$$\vec{v}^p(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \left\{ \frac{(1 - \phi(\vec{r}))^2}{\zeta} \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \mathbf{T}(\vec{r} - \vec{r}') \right\} \cdot \left\{ \vec{\nabla} \cdot \left(-\mathbf{\Pi}(\vec{r}') + \boldsymbol{\sigma}(\vec{r}') \right) \right\} \quad (2.1.11)$$

と記述することができる。

粘弾性応力 $\boldsymbol{\sigma}$ は、高分子成分の運動にのみ関係するとする。言い換えると、溶媒成分の粘弾性は、式 (2.1.6) の中の $\eta_s \nabla^2 \vec{v}$ にのみ含まれるものと仮定した。もともとの二流体モデルでは、ずり変形に対するずり応力 $\boldsymbol{\sigma}_S$ のみが考慮されていた。これに対し、粘弾性相分離は相分離初期過程において過渡的にゲル状に振る舞うという実験結果を受け、ゲルの体積収縮転移などで重要な役割を果たす体積応力 $\boldsymbol{\sigma}_B$ を次のように導入する [32, 36, 38–41]。

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_B + \boldsymbol{\sigma}_S \quad (2.1.12)$$

ゲルの体積収縮転移では、粘弾性応力は緩和しないので、体積応力 $\boldsymbol{\sigma}_B$ は浸透圧 $\mathbf{\Pi}$ に含まれ扱われることが多いが [42]、高分子溶液系では時間に依存するので、熱力学的な起源によるものと力学的なものによるものを区別するために別個に扱う。

簡単のため、粘弾性応力は単一緩和 (Debye 型) の時間発展に従うものと仮定する。この場合、ずり応力の時間発展は次のような upper convective Maxwell 方程式で記述される。

$$\frac{D}{Dt} \boldsymbol{\sigma}_S = \vec{\nabla} \vec{v}^p \cdot \boldsymbol{\sigma}_S + \boldsymbol{\sigma}_S \cdot (\vec{\nabla} \vec{v}^p)^T - \frac{1}{\tau_S(\phi)} \boldsymbol{\sigma}_S + G_S(\phi) \left\{ \vec{\nabla} \vec{v}^p + (\vec{\nabla} \vec{v}^p)^T \right\} \quad (2.1.13)$$

ここで、

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}^p \cdot \vec{\nabla}$$

は、 \vec{v} によって記述される通常の Lagrange 微分ではなく、高分子の運動 \vec{v}^p によるものである。 τ_S や G_S は、それぞれ、ずり応力に対する緩和時間と弾性率である。また、 $(\vec{\nabla} \vec{v}^p)_{ij} = \partial_i v_j^p$ である。ずり応力は、トレースレスであるから、式 (2.1.13) で時間発展させた後、ずり応力を $\boldsymbol{\sigma}_S^f = \boldsymbol{\sigma}_S - \frac{1}{d} \text{Tr} \boldsymbol{\sigma}_S \mathbf{I}$ と定義しなおす。これ以降は、 $\boldsymbol{\sigma}_S$ はこの再定義したずり応力を表す。

一方、体積応力は等方的であるから、その時間発展はスカラー量 $\tilde{\sigma} = \frac{1}{d} \text{Tr} \boldsymbol{\sigma}_B$ に対し、

$$\frac{D}{Dt} \tilde{\sigma} = -\frac{1}{\tau_B(\phi)} \tilde{\sigma} + G_B(\phi) \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^p \quad (2.1.14)$$

を求めればよく、これを用いて $\sigma_B = \bar{\sigma}I$ と計算する。ここで、 τ_B と G_B は、体積圧縮変形に対する緩和時間と弾性率である。

ずり変形に対しては、レプテーションモデルやスケーリング則などによって高分子系の緩和時間や弾性率は研究がなされている [43–45]。良溶媒や Θ 溶媒において、これらは、

$$G_S = G_S^0 \phi^\gamma \quad (2.1.15)$$

$$\tau_S = \tau_S^0 \phi^\alpha \quad (2.1.16)$$

と濃度に依存することが知られているが、相分離が起こる貧溶媒に対しては、どのように依存するか明らかにされていない。本研究では、簡単のためあまり溶媒に依存しないと考え、 $\gamma = 2.0$ 、 $\alpha = 2.0$ とおいた。

さらに、体積応力に関しては、どのような依存性を示すのかほとんど分かっていない。ゲルの体積相転移に関しては、ゲルの架橋点密度に依存した弾性率を用いて考察されているが、この場合の体積応力は時間に依存するため、ゲルのものをそのまま使うことは妥当ではないものと思われる。ここでは、体積応力の弾性率に関して最も非対称な形になるよう、

$$G_B = G_B^0 \Theta(\phi - \phi_0) \quad (2.1.17)$$

と仮定した。ここで、 ϕ_0 は系全体の体積分率である。この形は、粘弾性相分離初期の過渡的なゲル状態とその破壊による緩和を意図したものである。この起源については、2.4 節で考察する。また、体積応力の緩和時間については、ずり応力と同様、

$$\tau_B = \tau_B^0 \phi^2 \quad (2.1.18)$$

とした。

2.1.3 数値シミュレーション法

前節で述べた時間発展方程式を、空間・時間ともに差分化し数値的に解いた。空間刻み、時間刻みは、それぞれ、 $\Delta x = 1.0$ 、 $\Delta t = 0.01$ とする。濃度の時間発展 (式 (2.1.3)) については陽的 Euler 法を用いる。また、流れ場の計算 (式 (2.1.9)) は、FFT 法を用いて計算した。これは、式 (2.1.9)) の畳み込み積分を実空間で直接行わず、 $\vec{\nabla} \cdot (-\Pi + \sigma)$ をいったん Fourier 変換し、それに同様に Fourier 変換した Oseen テンソル $\tilde{T}(\vec{q}) = (I - \vec{q}\vec{q}/q^2)/\eta_s$ を掛けたものを逆 Fourier 変換する手法である [46, 47]。2 次元系では、濃度場等を時間発展させる毎に流れ場を求めるが、3 次元系では計算時間を減らすために、 N_s 回の濃度場の更新に対し、流れ場を 1 回更新することにした。本研究では $N_s = 10$ としたが、比較のために行った $N_s = 1$ の場合と比べて意味のある差はなかった。

粘弾性相分離では、構成成分の動的非対称性より緩和時間は濃度に依存して大きく変化すると考えられる。数値的に不安定にならないよう小さい緩和時間に合わせて Δt を選ばなければならないが、そうするとゆっくりとした変化 (緩和時間が大きな場合) のときには非常に長い計算時間を要することになる。そこで、粘弾性応力の時間発展 (式 (2.1.13), (2.1.14)) に関しては、陽的 Euler 法を少し

変形して,

$$\begin{aligned} \sigma_S(\vec{r}, t + \Delta t) &= \sigma_S(\vec{r}, t) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_S}\right) \\ &+ \left[-\vec{v}^p \cdot \vec{\nabla} \sigma_S + \vec{\nabla} \vec{v}^p \cdot \sigma_S + \sigma_S \cdot (\vec{\nabla} \vec{v}^p)^T + G_S \{ \vec{\nabla} \vec{v}^p + (\vec{\nabla} \vec{v}^p)^T \} \right] \Delta t, \end{aligned} \quad (2.1.19)$$

$$\tilde{\sigma}(\vec{r}, t + \Delta t) = \tilde{\sigma}(\vec{r}, t) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_B}\right) + \left[-\vec{v}^p \cdot \vec{\nabla} \tilde{\sigma} + G_B \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^p \right] \Delta t \quad (2.1.20)$$

と計算した. この手法は, Δt のオーダーで陽的 Euler 法と一致している. Euler 法では, $\Delta t > \tau_B$, τ_S となると数値的に不安定になるが, この手法では安定に計算でき, 緩和時間の広い範囲の変化に対応できる. 式 (2.1.13), (2.1.14) を正しく計算している訳ではないが, 緩和時間が小さくなるとその領域の応力が早く減少するという物理的な描像は表しており, 本研究の目的には十分であると考えこの手法を用いることにした. また, 系のサイズは, 2次元系は 128×128 , 3次元系は $64 \times 64 \times 64$ で行った.

2.1.4 2次元系における数値シミュレーション結果

ここでは, まず2次元系で数値シミュレーションを行った粘弾性相分離の時間発展について述べる. 体積応力, ずり応力の影響を調べるため5種類の数値シミュレーションを行った. それぞれ, 粘弾性応力なし (a), 体積応力のみ (b), ずり応力のみ (c), 体積応力とずり応力 (d), 体積応力と Θ 関数的なずり応力 (e) であり, そのパラメータを表 2.1.1 に記す. また, それ以外のパラメータは, $k_B T = 1.3$, $\chi = 2.7$, $C = 1.0$, $\eta_s = 0.10$, $\zeta = 0.10$ とした. 粘弾性応力を含まなければ, このパラメータを用いるとその相分離ダイナミクスは, 1.2 節で述べた無次元化した流体モデルで記述される時間発展の様子とほぼ同じようになる. 系の初期濃度は, $\phi_0 = 0.35$ とした. このとき, 平衡状態における高分子リッチな相の体積分率は, およそ 30.9% となる. 初期状態としてこの初期濃度に, $\Delta\phi = 1.0 \times 10^{-3}$ の強度を持つ Gauss 型ノイズを導入している.

表 2.1.1: 2次元数値シミュレーションで用いた粘弾性応力関数. 体積応力とずり応力の弾性率と緩和時間の濃度依存性.

case	$G_B(\phi)$	$\tau_B(\phi)$	$G_S(\phi)$	$\tau_S(\phi)$
A	-	-	-	-
B	$5.0\Theta(\phi - \phi_0)$	$10.0\phi^2$	-	-
C	-	-	ϕ^2	$50.0\phi^2$
D	$5.0\Theta(\phi - \phi_0)$	$10.0\phi^2$	ϕ^2	$50.0\phi^2$
E	$5.0\Theta(\phi - \phi_0)$	$10.0\phi^2$	$5.0\Theta(\phi - \phi_0)$	$10.0\phi^2$

パターン形成と粘弾性応力の役割

図 2.1.1 は, 粘弾性応力を含まない場合 (A) の相分離パターンの時間発展の様子である. 濃淡は濃度場を表し, 黒い相が高分子リッチ相である. この粘弾性応力を含まない場合は, 通常の流体系相分離 (model H) に帰着する. したがって, 少数相である高分子リッチ相がドロップレットを形成し, そ

れが衝突・合体することで系は自己相似性を保ちながら、粗大化していく。図 2.1.1 では明らかではないが、初期においては核形成と成長ではなく、スピノーダル分解によって相分離が起こっている。

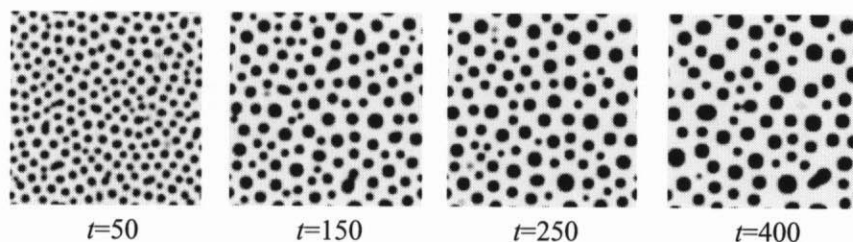


図 2.1.1: 二流体モデルにおいて粘弾性応力を含まない場合の相分離 (A)(流体系相分離) の時間発展の様子。濃い相が高分子リッチ相を表す。

図 2.1.2 は、体積応力のみの場合 (B) の相分離パターンである。case (A) と比べて全く異なる挙動を示している。クエンチ後、しばらく何も起こっていない時間帯の後に、まず多数相である溶媒リッチな相がドロップレットを形成し、それが成長していく ($t \lesssim 200$)。このときのドロップレットの成長は衝突・合体や蒸発・凝集機構によるものではなく、それぞれのドロップレットが大きくなっている。また、図 2.1.2 からは分かりにくいですが、このドロップレットの組成は、ほぼ平衡値に達しており、ドロップレットの成長は、高分子リッチ相側から考えるとドロップレットに対して溶媒を吐き出しているとも言うことができる。その結果、高分子リッチ相の濃度は次第に高くなり、 $t \approx 350$ くらいで高分子リッチ相の組成は平衡値に達し、濃度としての相分離は終了する。体積収縮の最中の相分離パターンはドロップレット構造ではなく、その形成過程から少数相が連結した構造をしている。およそ体積収縮が終了するのとほぼ同時に、この連結構造はちぎれ、界面エネルギーを減らすように少数相である高分子リッチ相はドロップレット構造へ ($t = 400$) と変化する。このように体積応力を含む場合には、相分離初期と後期において相分離構造の逆転が起こる。しかしながら、過渡的に現れる少数相の連結構造はほとんど持続せず、実験で観測されているようなネットワーク構造は形成しなかった。

体積応力のみ含む場合 (B) は、Sappelt and Jäcke や Ahluwalia などが行った拡散係数の非対称な濃度依存性を取り入れた固体系相分離現象における相分離パターン形成によく類似している。これは、後で述べるように相分離初期における濃度揺らぎの時間発展における偶数次の項の係数が、体積応力を含む場合の粘弾性相分離と同じような形になるからだと考えられる。

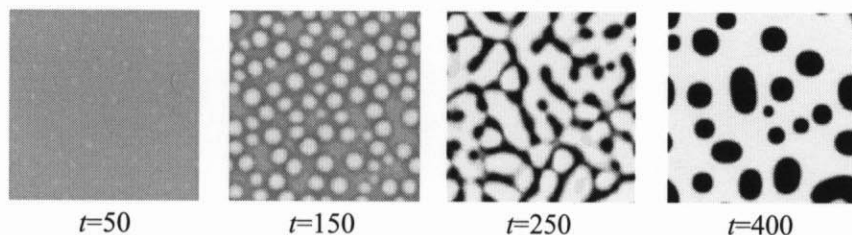


図 2.1.2: 体積応力のみを含む場合 (B) の相分離パターンの時間発展の様子。

図 2.1.3 は、ずり応力のみを考慮した場合 (C) の相分離パターンの時間発展の様子である。これま

で、二流体モデルを用いて行われてきた数値シミュレーションは、この場合に対応する。相分離が始まると case (A) と同様に、スピノーダル分解によって、少数相である高分子リッチ相がドロップレットを形成し、それが衝突・合体しながら相分離構造は粗大化していく。しかしながら、図 2.1.1 とよく比較すると、粗大化は case (A) に比べやや遅く、また、それぞれのドロップレットは球状ではなく、楕円形といったやや非球状のドロップレットが多く見られる。これは、高分子リッチ相は必ず応力を含むので、ドロップレットの融合において界面エネルギーによる球状ドロップレットへの形態緩和に時間がかかったためである。ずり応力がない場合、大きさ R のドメインの形状変化にかかる時間 τ_R は、およそ、 $\tau_R \sim \eta_s R / \gamma$ となる。ここで、 γ は界面張力を表す。一方、ずり応力 σ_s がある場合には、この時間は、 $\tau_R \sim \eta R / \gamma$ となる。ただし、 $\eta = \int_0^\infty dt G(t)$ であるから、この場合 (C) の高分子リッチ相の組成 ($\phi \approx 0.89$) を用いると、 $\eta \approx 31$ となる。 $\eta_s = 0.1$ としているので、個々のドロップレットの形状緩和は、粘弾性応力を含まない系 (A) と比べて 300 倍ほどの時間がかかることになる。

この場合では観測されなかったが、さらにずり応力の緩和時間 τ_s を大きくすれば、ドロップレットどうしの融合における形態緩和が長くなるので、衝突しても融合する前に Brown 運動によって離れてしまうかもしれない。この状態は、まさに実験で観測されている Moving Droplet 相に対応するものと考えている。

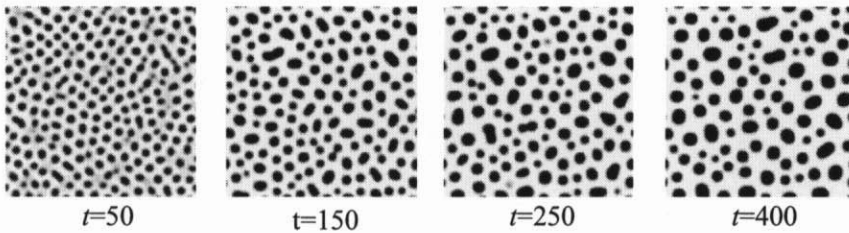


図 2.1.3: ずり応力のみを含む場合 (B) の相分離パターンの時間発展の様子。

図 2.1.4 は、体積応力とずり応力を含む系 (D) の相分離パターンの時間発展の様子である。相分離初期には、体積応力のみの場合 (D)(図 2.1.2) と同じように、しばらくの潜伏時間の後、多数相であるはずの溶媒リッチ相が選択的に核を形成し、それが時間とともに大きくなっており、また、このときの核の組成は、ほぼ平衡値に達している。高分子リッチ相を中心にと考えると、この状態はゲルの体積収縮と同じようにその核に対し、溶媒を吐き出しながら濃度が高くなり、また体積分率を減らしていく ($t \lesssim 350$)。体積応力のみの場合にも、体積収縮がほぼ終了した時刻で、少数相からなる連結構造ができていたが、この連結構造はすぐにちぎれドロップレット構造へと形態緩和していた。これに対して、ずり応力も含む場合には、形態緩和が長くなるため、連結構造は切れにくくなり、その結果、少数相からなるネットワーク構造が持続するようになる。さらに、時間が経つとネットワーク構造はちぎれ、ドロップレット構造へと界面エネルギー最小系へ形態緩和する。つまり、この場合はゆっくりとであるが海島構造の逆転が起こっている。

このように、二流体モデルにおいて体積・ずり変形に対する 2 種類の粘弾性応力を考慮した場合に初めて、実験で観測されているような粘弾性相分離の相分離パターンの時間発展の様子を再現することができた。

図 2.1.5 は、式 (2.1.15) ではなく体積応力と同じ弾性率 (式 (2.1.17)) を用いた場合の相分離初期のパターン発展の様子である。また、 $\tau_B = \tau_s$ 、 $G_B = (d/2)G_s$ という形で体積弾性率も含んでいるた

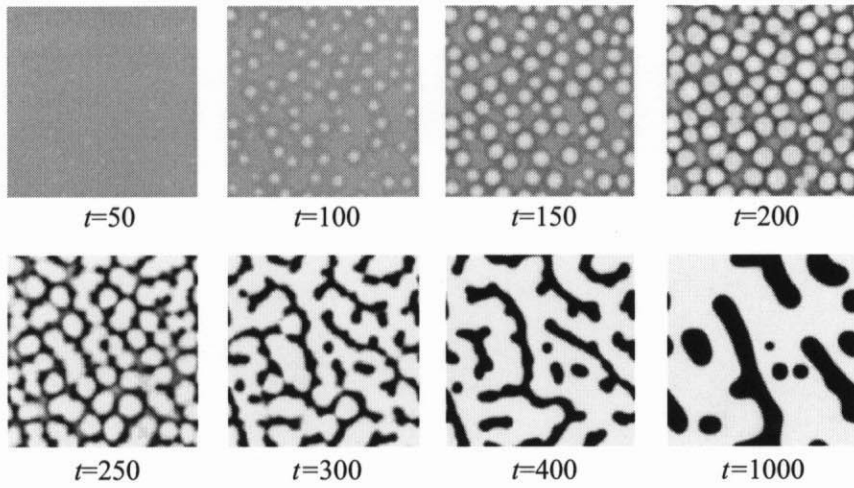


図 2.1.4: 体積応力とずり応力を含む系 (D) の相分離パターンの時間発展の様子。

め、粘弾性応力は2つのモードを区別せず、

$$\sigma_{ij} \approx \int_0^t dt' G(\phi(t')) e^{-(t-t')/\tau(\phi(t'))} \{ \partial_i v_j^p + \partial_j v_i^p \} \quad (2.1.21)$$

となっている。この場合も、case (B) や (D) と同様に溶媒リッチ相が多数相であるにも関わらず、選択的にドロップレットを形成し、高分子リッチ相はこれに対して溶媒を吐き出している。しかしながら、ずり応力の影響のため、case (B) や (D) ではあまり影響しあわなかった球状ドロップレット間に相関が生じている。 $t = 250$ を見ると、ドロップレットは直線状に並ぶ傾向があり、これが成長すると球状ではなく亀裂状の核が生成している ($t = 400$)。このような非等方的なドメイン構造は、マトリックス相 (高分子リッチ相) の核の周りの変形弾性エネルギーを減らすようにするため発生するものと考えられる。このような振る舞いは、ゲルのような弾性体における亀裂破壊パターンと密接な関係があるものと思われる。このことについては2.3節で述べる。また、その後の振る舞いは、case (D) と類似したものであった。

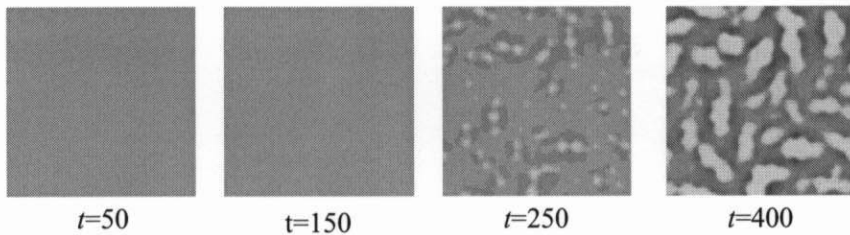


図 2.1.5: 体積応力とずり応力を区別しない系 (E) の相分離パターンの時間発展の様子。

濃度分布の時間発展における粘弾性効果

図 2.1.6 は、高分子リッチ相の体積 (面積) 分率 Φ_p の時間発展における粘弾性応力の影響を示したものである。 Φ_p は、各格子で $\phi > 0.34$ の相を高分子リッチ相とみなしたときのその分率である。また、破線は最終的な体積分率 $\Phi_p^\infty = 0.309$ である。体積応力のない場合 (A) と (C) では、相分離後すぐに Φ_p は減り始め、相分離界面の形成がほぼ終了する $t \approx 40$ で、ほぼ最終的 Φ_p^∞ に達している。これに対し、体積応力がある場合 (B) と (D) では、界面が形成しても Φ_p が Φ_p^∞ に達するまでにはある程度の時間がかかる。このことから、実験で観測されている粘弾性相分離におけるゲルの体積収縮のような振る舞いを記述するためには、今回、初めて導入した体積応力が必要であることが分かった。粘弾性相分離における実効的な浸透圧は、

$$\begin{aligned}\pi^{eff}(t) &\approx \left(\phi \frac{\partial f_{FH}}{\partial \phi} - f_{FH} \right) - \int_0^t dt' G_B(\phi(t'), t-t') \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^p(t') \\ &\approx \left(\phi \frac{\partial f_{FH}}{\partial \phi} - f_{FH} \right) + G_B(\phi) \frac{\phi - \phi_0}{\phi_0} \exp(-t/\tau_B)\end{aligned}\quad (2.1.22)$$

と書くことができる。二流体モデルでは、体積分率は混合自由エネルギー (式 (2.1.1)) から求まり、 N_p や χ などに依存し、粘弾性応力には影響しないので、最終的な体積分率は、(A)~(E) いずれの場合も同じ値となる。ある時刻 t における体積分率は、実効的浸透圧 (式 (2.1.22)) から求まる値と、ほぼ一致する。つまり、体積応力の緩和時間 τ_B が長くなるほど、体積分率が最終値 Φ_p^∞ に達するまでの時間は長くなり、この振る舞いは、ほとんどずっと応力には依存しない。また、ここには載せていないが、体積応力を含む場合に、 Φ_p^∞ に達する時間は、体積応力の緩和時間 τ_B に強く依存し、弾性率 G_B にはほとんど依存しないことも数値シミュレーションによって確認している。ただし、緩和時間が無限に大きい場合、つまりゲルの場合には、最終的な体積分率 Φ_p^∞ そのものは弾性率に依存する。

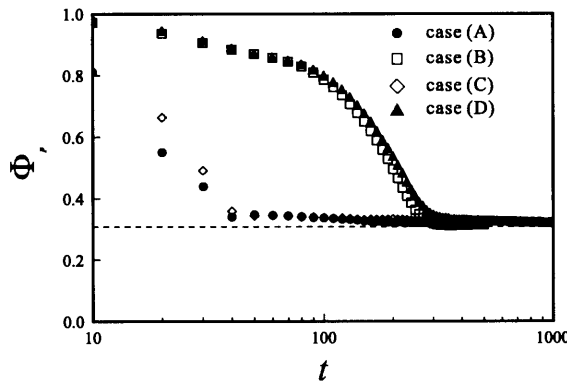


図 2.1.6: 高分子リッチ相の体積 (面積) 分率の時間変化における粘弾性応力の影響。

ここで、体積応力の緩和時間 τ_B の違いが相分離構造にどのように影響するかについて考えてみる。図 2.1.7 は、体積応力緩和時間を $\tau_B = 5.0\phi^2$, $10.0\phi^2$, $20.0\phi^2$ と変えた場合の相分離パターンの時間発展を示したものである。それ以外のパラメータは、図 2.1.4 と同じものを用いた。前に述べたように緩和時間が小さくなると、高分子リッチ相の体積分率が最終値に到達する時間が短くなり、海島構造の逆転も早くなる。図 2.1.7 から分かるように、緩和時間が短くなると濃度揺らぎを抑制する効果が小さくなり、溶媒リッチ相の核生成頻度が大きくなる。高分子リッチ相が連結性を保ったままそれ

それぞれの核が成長することにより、少数相のネットワーク構造ができるのであるから、核生成頻度が大きくなると、その結果できるネットワーク構造は図 2.1.7(a)($t = 150$) のように密で均一なものとなる。反対に緩和時間が大きい場合には核生成頻度は小さくなるため、それぞれの核は他の核の影響を受ける前に十分成長することができる。その結果、ネットワーク構造は図 2.1.7($t = 800$) のように粗く不均一なものとなる。2.3 節で述べるが、粘弾性相分離の特徴的なネットワークパターンは溶媒リッチ相の核生成頻度とその成長速度の比に大きく依存する。

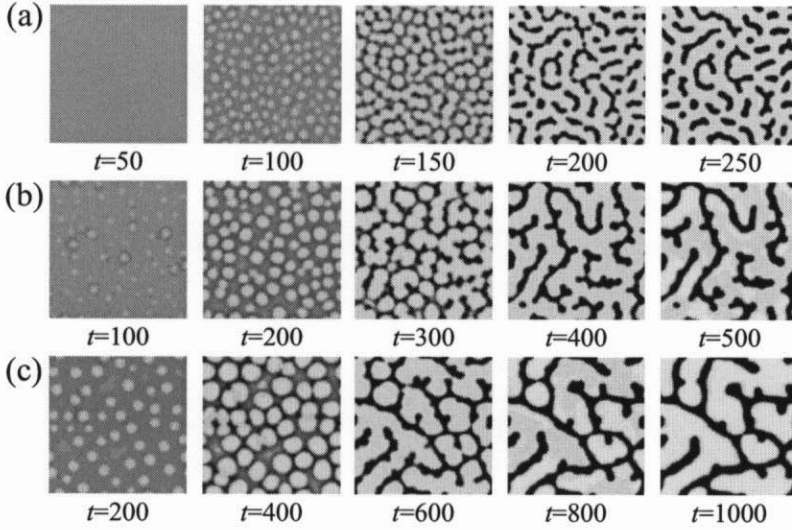


図 2.1.7: 体積応力の緩和時間を変えた場合の相分離構造の違い. (a) $\tau_B = 5.0\phi^2$, (b) $\tau_B = 10.0\phi^2$, (c) $\tau_B = 20.0\phi^2$.

図 2.1.8(a), (b) は、それぞれ、粘弾性応力を含まない系 (A) と 2 つの粘弾性応力を含む系 (D) の濃度分布ヒストグラムの時間発展の様子である。したがって、図 2.1.6 は、この濃度分布の $\phi > 0.34$ の割合を表している。粘弾性応力を含まない場合 (図 2.1.8(a)), 初期にはまだ均一であることを示す $\phi \sim \phi_0$ 付近に 1 つのピークがあり、それが次第に広がっていく。その後、そのピークは 2 つに分かれ、 $t \approx 40$ あたりで、ほぼ同時に平衡濃度を表す $\phi_e \approx 0.1, 0.9$ に到達する。この時刻は、図 2.1.6 で、体積分率がほぼ最終値 Φ_p^∞ に達した時刻と一致している。この振る舞いは、相分離が核形成ではなく、スピノーダル分解によって起こったことを示している。その後、相分離の進行を反映して、それぞれのピークは時間とともに鋭くなっていく。

体積・ずり応力を含む粘弾性相分離の場合 (D) の振る舞い (図 2.1.8(b)) は、通常の場合と大きく異なっている。粘弾性相分離初期において、 $\phi \approx \phi_0$ のピークの幅は広がっていくが、その成長は通常の場合と比べると極めて遅くなっており、これは濃度揺らぎが粘弾性効果によって抑制されていることを表している。また、そのピークの成長も $\phi = \phi_0$ に対して対称ではなく、溶媒リッチ相側 ($\phi < \phi_0$) の成長が早い ($t = 100$)。また、図 2.1.6 から、 $t \approx 200$ においてこの系 (D) の体積分率は、およそ、 $\Phi_p = 0.5$ となっていることが分かるが、そのときの濃度分布の様子は、通常対称な流体系相分離の場合と比べて全く異なる形をしている。その後、溶媒リッチ相の核形成を反映して、 $\phi \approx 0.1$ に 1 つのピークができる。このピークは、時間とともに次第に鋭くなっていくが、これは、高分子リッチ相の体積収縮を表している。さらに時間が経つと $t \approx 350$ あたりで体積収縮はほぼ終了するため、平衡組成を示す 2 つのピークが見られるようになり、その後は大きな変化は起きなくなる。

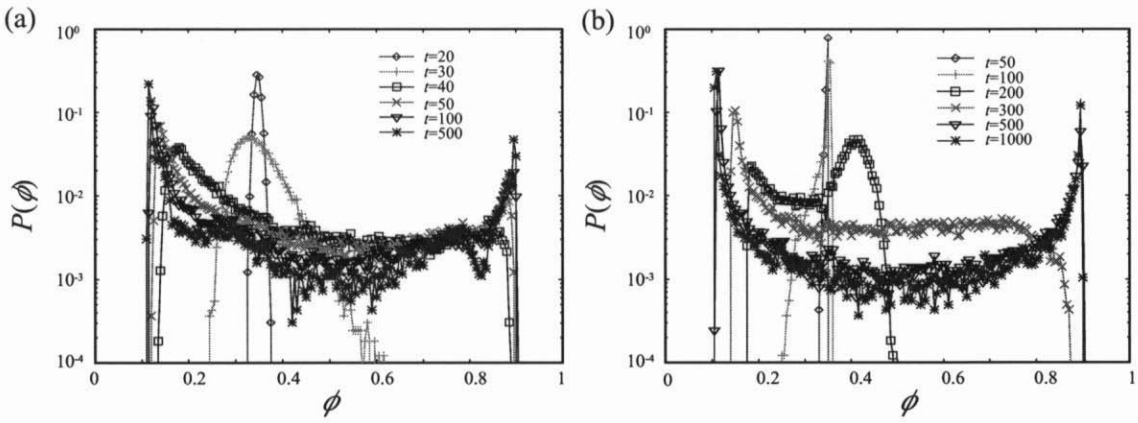


図 2.1.8: 高分子リッチ相の体積 (面積) 分率の時間変化における粘弾性応力の影響。

パターン形成における体積応力とずり応力の影響

ここでは、粘弾性相分離 (D) において、体積応力とずり応力がどのように相分離パターンに影響しているか考えてみる。図 2.1.9 は、粘弾性相分離における浸透圧、体積・ずり応力テンソルによる力、 $\vec{\nabla} \cdot \Pi$, $\vec{\nabla} \cdot \sigma_B$, $\vec{\nabla} \cdot \sigma_S$ の強度の時間発展の様子である。相分離初期には、体積応力はほぼ浸透圧による力に追従している。式 (2.1.4) や (2.1.9) では、 $\Pi - \sigma$ という形で含まれているから、体積応力は浸透圧と打ち消しあいスピノーダル分解に必要な濃度揺らぎを抑制していることを示している。また、体積応力の弾性率 G_B や緩和時間 τ_B を大きくしても浸透圧を上回ることにはなかった。これは、粘弾性応力は浸透圧によって引き起こされた高分子の運動 \vec{v} により生み出されるためである。つまり、 G_B などを大きくして濃度揺らぎの抑制の度合いを強くしても \vec{v} が小さくなってしまふ。浸透圧と体積応力は相分離初期において、いずれも $\vec{\nabla} \cdot \vec{v}$ という形で直接関係している。体積応力が $G_B(\phi)$ の濃度依存性により濃度揺らぎに対し非対称に浸透圧を抑制しているということは、体積応力を考えず拡散係数の濃度依存性を考慮し濃度揺らぎを非対称に抑えた Sappelt and Jäckle や Ahluwalia らのモデルと濃度揺らぎに関しては等価とみなすことができる。

浸透圧と体積応力が最大になるのは、いずれも体積収縮が終わりに近づく $t \approx 270$ であった。これに対し、ずり応力が最大になるのは少し遅れて $t \approx 410$ あたりであり、この時刻はネットワーク構造が切れ始め、構造変化が最も大きいときに対応している。このピーク時刻のずれ (この場合は $\delta t \approx 140$) は、ずり応力の緩和時間 τ_S に依存しており、 τ_S を大きくすればするほど、ピーク時刻のずれ δt も大きくなり少数相のネットワーク構造は持続するようになる。ずり応力は、 $\vec{\nabla} \cdot \vec{v}$ という形では記述できないため、体積応力とは異なり浸透圧とは直接関係していないが、こちらも弾性率 G_S を大きくしても $\vec{\nabla} \cdot \Pi$ を上回ることにはなかった。これは、浸透圧テンソルの非対角項が界面張力を生み出し、それがずり応力を引き起こすためである。相分離後期においては、濃度場とずり応力は次のようにつりあっている。

$$\partial_i \left[C \left\{ \partial_i \phi \partial_j \phi - \frac{1}{d} (\partial_l \phi) (\partial_l \phi) \delta_{ij} \right\} - \sigma_{Sij} \right] = 0 \quad (2.1.23)$$

図 2.1.10 は、図 2.1.4 で示した粘弾性相分離の時間発展にける (a) 体積応力 σ_B と (b) ずり応力 σ_S の空間分布を示したものである。濃淡は、それぞれ、 $|\vec{\nabla} \cdot \sigma_B|$, $|\vec{\nabla} \cdot \sigma_S|$ を表し、濃い部分ほどこれ

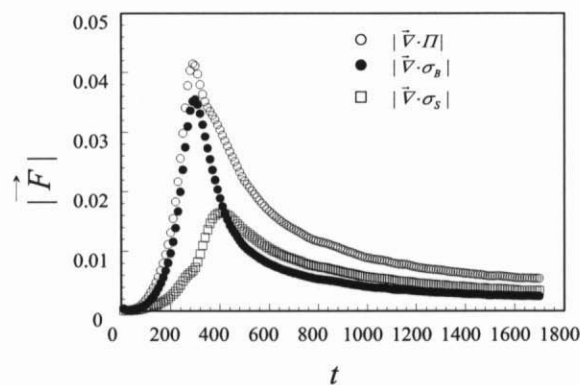


図 2.1.9: 粘弾性相分離 (D) における浸透圧 Π , 体積・ずり応力 σ_B , σ_S による力の強度の時間発展.

らの影響が大きいことを示している。図 2.1.9 から分かるが、相分離が始まると系全体で体積応力が増大していく。その後、溶媒リッチ相がドロップレットを形成すると、その部分の体積応力はほとんど消失するが、ずり応力はこの時点では、まだほとんど発展していない ($t \lesssim 200$)。さらに、高分子リッチ相の体積収縮が進行するに伴い体積応力は発展していく。溶媒リッチ相ドロップレットが大きくなり、その成長がまわりのドロップレットに影響され始めると、次第にずり応力が発展し始める ($t \approx 300$)。体積収縮が終わりに近づくとほぼ同時に体積応力は緩和していき、後期過程においてはほとんど影響を及ぼさなくなる ($t \gtrsim 400$)。一方、ずり応力は、高分子リッチ相の形状変化に関係し粘弾性相分離のネットワーク構造が切断するときにも最大になり、その後緩和していくが、体積応力とは異なり、海島構造の逆転が起こった後も相分離構造の形状変化は起こり続けているため、後期過程においても、その影響は無視できない ($t \gtrsim 400$)。また、体積収縮がほぼ終了した時刻 ($t \approx 400$) の応力の分布を見ると、体積応力は界面付近に局在しており、一方、ずり応力は高分子リッチ相の中心でやや大きくなっているが、ほぼ均一に高分子リッチ相に分布していることが分かる。これは、体積応力は界面付近で起こっている濃度拡散によって引き起こされるのに対し、ずり応力は、高分子リッチ相全体の形状変化に起因していることによると考えられる。

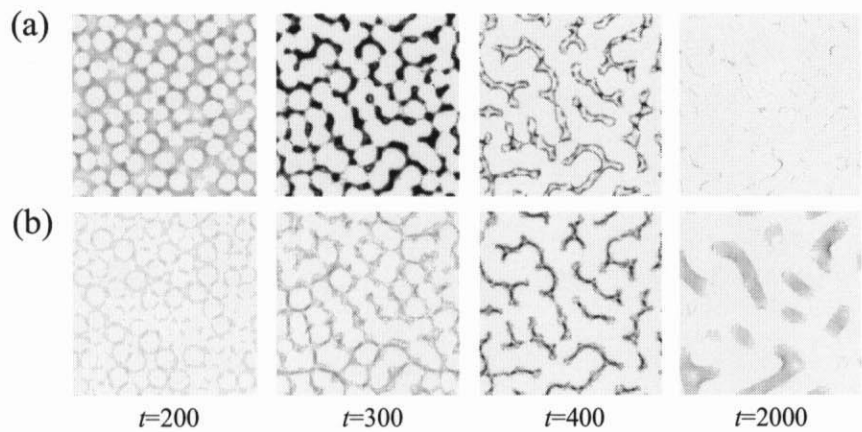


図 2.1.10: 粘弾性相分離 (D) における体積応力とずり応力の空間分布の時間発展の様子。

以上より、高分子溶液などの動的に非対称な系において発見された新しい相分離様式 (粘弾性相分離) の様子を初めて定性的に再現することができ、その時間発展において高分子の運動に起因した粘弾性応力が重要な役割を果たすことを明らかにした。粘弾性応力のうち高分子成分の体積変形に起因するモードは、相分離初期における濃度揺らぎを抑制し、弾性率の非対称性の結果、多数相であっても選択的に溶媒リッチ相がドロップレットを形成する。高分子リッチ相は時間とともに体積収縮し、最終的に相分離構造の逆転を引き起こす。一方、ずり応力は高分子リッチ相の構造変化に起因し相分離の時間発展を遅らせる役割を持つ。粘弾性相分離においては、体積収縮の結果現れる少数相のネットワーク構造を保持するように働くことが分かった。

2.1.5 相分離初期過程

二流体モデルを用いて、ずり流動場下において高分子溶液の相分離挙動の変化に関する多くの研究が報告されている。例えば、ずり流動場下では、高分子溶液系のスピノーダル線が移動し相分離が起こりやすくなり、この振る舞いはせん断流動誘起相分離と呼ばれている。これらの研究の多くは、濃度場に関する時間発展方程式の線形解析 (式 (2.1.3)) に基づくものである。一方、より高次の項まで考慮して、Onuki and Taniguchi や Kumaran and Frederickson などによって、相分離初期における粘弾性効果の影響についての研究も報告されている。しかしながら、これらの研究は、時間発展方程式において濃度揺らぎ $\delta\phi$ に関し、1 次と 3 次の項のみを考慮したものであり、その結果は動的に対称な系におけるものと違いはないと考えられる。また、これまでの研究では、ずり流動の影響を中心に扱ったものであるため、前節で導入した体積応力の役割については全く考察されていなかった。ここでは、前に述べた数値シミュレーションの結果を受けて、粘弾性相分離初期の濃度揺らぎにおける動的な非対称性の影響と体積応力の役割について考察を行う。

クエンチ直後の相分離初期においては、粘弾性応力は、式 (2.1.13), (2.1.14) の対流項を無視して、

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} = & \int_0^t dt' \left[G_B(\phi) e^{-(t-t')/\tau_B(\phi)} \partial_k v_k^p \delta_{ij} \right. \\ & \left. + G_S(\phi) e^{-(t-t')/\tau_S(\phi)} \left\{ \partial_i v_j^p + \partial_j v_i^p - \frac{2}{d} \partial_k v_k^p \delta_{ij} \right\} \right] \end{aligned} \quad (2.1.24)$$

と近似することができる。 \vec{v}^p の変化に関する特徴的な時間が、緩和時間より短い場合には、さらに、式 (2.1.24) は、

$$\sigma_{ij} = G_B(\phi) \partial_k u_k^p \delta_{ij} + G_S(\phi) \left\{ \partial_i u_j^p + \partial_j u_i^p - \frac{2}{d} \partial_k u_k^p \delta_{ij} \right\} \quad (2.1.25)$$

と表すことができる。ここで、 $\vec{u}^p = \int_0^t dt' \vec{v}^p(t')$ は高分子成分の変位ベクトルである。この場合、式 (2.1.25) は弾性変形を表す。言い換えると、 $\tau_B, \tau_S \rightarrow \infty$ では、この粘弾性モデルはゲルの挙動を記述することになる。

相分離初期では、高分子の運動 \vec{v}^p の変化に関する特徴的時間は粘弾性緩和時間より短いと考えられるので、式 (2.1.25) を用いることは妥当である。このとき、初期濃度 ϕ_0 のまわりの濃度揺らぎ $\delta\phi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) - \phi_0$ の時間発展方程式 (2.1.3), (2.1.11) は、 $\delta\phi$ の 2 次まで、

$$\frac{\partial \delta\phi}{\partial t} \approx \bar{\nabla}^2 \left\{ (a(\phi_0, \chi) - C' \bar{\nabla}^2) \delta\phi + b(\phi_0, \chi) \delta\phi^2 + O(\delta\phi^3) \right\} \quad (2.1.26)$$

と近似することができる。ここで、 a と C' は、初期濃度 ϕ_0 などに依存し、

$$a(\phi_0, \chi) = \frac{1}{\zeta} \left[k_B T \left\{ \phi_0(1 - \phi_0) + \left(\frac{1}{N_p} - 1 \right) \phi_0(1 - \phi_0)^2 - 2\chi\phi_0^2(1 - \phi)^2 \right\} \right. \\ \left. + (1 - \phi_0)^2 \left\{ G_B(\phi_0) + \left(2 - \frac{2}{d} \right) G_S(\phi_0) \right\} \right], \quad (2.1.27)$$

$$C' = \frac{C\phi_0^2(1 - \phi_0)^2}{\zeta} \quad (2.1.28)$$

と表される。ここで、 $\delta\phi \approx -\phi_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{u}^p$ という関係式を用いた。式 (2.1.26) 右辺第1項は、Cahn の線形理論に対応し、その係数は、縦弾性率 $G_B(\phi_0) + (2 - 2/d)G_S(\phi_0)$ を含んでいる。これは、Cahn の線形理論は、スピノーダル分解が平面波の濃度揺らぎの重ね合わせによって記述しているためである。式 (2.1.27) は、粘弾性相分離初期において、2種類の弾性率によってスピノーダル線が低温側に移動することを示している。したがって、スピノーダル分解は抑制され、相図上、不安定領域にあって核形成・成長的に相分離が進行することが予測される。

次に、粘弾性応力が相分離におけるドメイン構造の選択にどのように影響するか考えてみる。式 (2.1.26) 右辺第2項は、最も低次の偶数項であり、 $\delta\phi$ の符号の変換に対し不変ではない。そのため、Wick の定理等が適用できず解析するには困難であるが、相分離においてはこの項は、双連結構造かどちらの相がドロップレットを形成するかといった相の構造を決定するにあたり非常に重要な役割を持つ。相分離初期において4次などのさらに高次の項を無視すると、 $b(\phi_0, \chi) = 0$ という条件が組成に関して対称な線を決める。相図においてこの線上では、相分離した2つの相は等しい体積分率を持ち、相分離パターンは統計的に $\phi > \phi_0$ の相と $\phi < \phi_0$ の相の交換に対して対称である。

核形成によって生じるドロップレットが球状であると仮定すると、式 (2.1.26) 右辺第2項の係数は、

$$b(\phi_0, \chi) = \frac{k_B T}{\zeta} \left\{ \frac{5}{2} \left(1 - \frac{1}{N_p} \right) \phi_0^2 + \left(\frac{4}{N_p} - 1 \right) \phi_0 - \frac{3}{2N_p} - 2\chi\phi_0(1 - \phi_0)(2\phi_0 - 1) \right\} \\ + \frac{1}{\zeta} (1 - \phi_0) \times \left\{ \frac{(1 - 3\phi_0)}{2\phi_0} G_B(\phi_0) + (1 - \phi_0) \frac{\partial}{\partial \phi} G_B(\phi_0) \right\} \quad (2.1.29)$$

と表すことができる。球状ドメインにおいて、ずり変形モードは実効的に粘弾性応力には関係せず、体積応力のみによって表すことができるので、式 (2.1.29) の計算において、ずり応力の影響は無視した。もちろん、他のタイプの形状のドロップレットの場合にはずり応力は影響し、例えば、柱状の場合には、式 (2.1.29) は $G_B + 1/3G_S$ という項を含み、板状では $G_B + 4/3G_S$ となると考えられる。後で非等方的な形状のドメインの可能性については考察するが、ここでは、簡単のため球状ドメインの核形成のみを考えることにする。このとき、式 (2.1.29) は、 $(\partial/\partial\phi)G_B(\phi_0)$ という項を含んでおり、これは、最も動的非対称性を表している項である。したがって、式 (2.1.29) は、体積応力に関する影響により、相図の対称性を決定する線 $b(\phi_0, \chi) = 0$ を溶媒側に移動させ、溶媒リッチな相をたとえ多数相であっても、選択的に核として生成させる傾向があることを示している。

Onuki は、準希薄溶液における高分子リッチな相の球状ドメインの核成長における、ずり粘弾性応力の影響について研究を行い、ドロップレットの成長が粘弾性応力によって抑制されることを示した [48]。上述の議論では、ドロップレット核の形成についてずり応力は考慮に入れなかったが、この仮定は、たとえ球状ドメインであっても解析的に正当化できるわけではなく、ずり応力が相構造の選択性に影響かもしれないということを完全に否定することはできない。そこで、ずり応力のみで多数相である溶媒リッチ相が核形成するか確かめるために、体積応力と同じ濃度依存性 (式 (2.1.17)) を持つず

り応力のみを考慮した3次元数値シミュレーション (case (f)) を行ってみたところ、ずり応力のみでは、いくら非対称性を大きくしても少数相が核を形成した。このことから、ずり応力は相分離初期において、どちらの相が核を形成するかという点について、あまり影響を及ぼすことはないものという結論を得た。しかしながら、上記では簡単のため球状ドメインを仮定したが、ずり弾性率の強い濃度依存性 $(\partial/\partial\phi)G_S(\phi_0)$ は、形成した核の形状に影響することがある。例えば、 $G_S = (d/2)G_B(\propto \Theta(\phi - \phi_0))$ という弾性率を用いて数値シミュレーション (case (g)) を行くと、3次元系では球状ドメインではなく、やや扁平な形状になった。このことは、図 2.1.5 で示したように2次元系 (case (E)) で分かりやすく、溶媒リッチ相の核は球ではなく亀裂状の形状をしている。この場合も溶媒リッチ相が選択的に核を形成しているが、このような非等方的なドメイン構造は、マトリックス相 (高分子リッチ相) の核の周りの変形弾性エネルギーを減らすようにするため発生するものと考えられる。このような振る舞いは、ゲルのような弾性体における亀裂破壊パターンと密接な関係があるものと思われ、このことについては2.3節で述べことにする。

相分離後期過程においては、体積応力もずり応力も緩和してしまい粘弾性の効果は無視することができる。このとき、式 (2.1.27), (2.1.29) は、

$$a' = \frac{k_B T}{\zeta} \phi_0 (1 - \phi_0) \left\{ \frac{1}{N_p} + \left(1 - \frac{1}{N_p} \right) \phi_0 - 2\chi \phi_0 (1 - \phi_0) \right\}, \quad (2.1.30)$$

$$b' = \frac{k_B T}{\zeta} \left\{ \frac{1}{2N_p} + \left(1 - \frac{2}{N_p} \right) \phi_0 + \frac{3}{2} \left(\frac{1}{N_p} - 1 \right) \phi_0^2 - 2\chi \phi_0 (1 - \phi_0) (1 - 2\phi_0) \right\} \quad (2.1.31)$$

となる。図 2.1.11 は、相分離初期 (ゲルの) な場合と後期 (流体的) な場合における実効的な相図を模式的に示したものである。それぞれ、前者は、式 (2.1.27) と (2.1.29) によって決定され、また、後者は、式 (2.1.30) と (2.1.31) によって求めることができる。系を、 $b(\phi_0, \chi) = 0$ という条件と $b'(\phi_0, \chi) = 0$ という条件にはさまれる領域 B にクエンチすると、相分離直後は高分子リッチ相が多数相のように振る舞うが、時間が経つと少数相として振る舞う。したがって、この場合には相分離過程において相構造の海島構造の逆転が起こる。また、領域 A にクエンチすると Moving Droplet 相が、領域 C にクエンチするとスポンジ相が形成する。

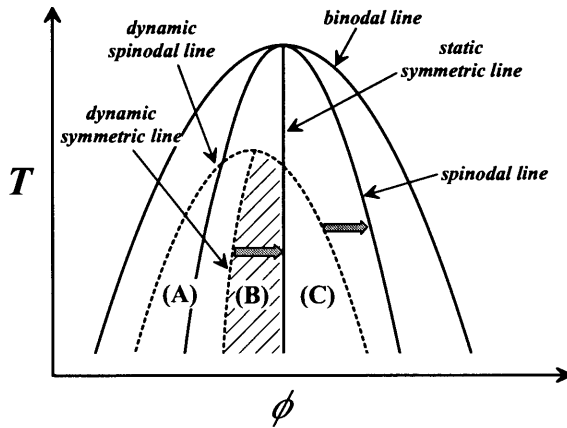


図 2.1.11: 動的に非対称な系の実効的な相図の模式図。