

2.1.6 相溶化における粘弾性応力の影響

これまで、相分離ダイナミクスにおける2つのモードの粘弾性応力について述べたが、ここでは、相溶化における粘弾性応力の役割について考える。図 2.1.12 は、粘弾性相分離 (case (D)) の後期過程 ($t = 2000$) のドメイン構造を高温に上げ ($\chi = 2.7 \rightarrow 1.0$)、相溶化させた場合の粘弾性応力の空間分布を示したもので、(a) は濃度場 ϕ 、(b)、(c) はそれぞれ体積・ずり応力による力 $|\vec{\nabla} \cdot \sigma_X|$ の大きさを表している。ただし、 $X = B, S$ 。それ以外のパラメータは、case (D)(図 2.1.4) と同じものを用いた。クエンチ直後から相溶化が始まるが、その際、体積応力が高分子リッチ相内で強くなり、相溶化を抑制している様子が分かる。粘弾性応力を考慮しない場合に比べ、相分離界面ははっきりしたまま相溶化する傾向があり、混ざるといふより高分子成分が溶媒リッチ相へ溶け出すといった印象を受ける。その後、体積応力の緩和に従い2つの相は混ざりあうようになる。一方、ずり応力は相溶化に対しほとんど影響を及ぼしていないようものと考えられる。

もし、粘弾性応力の緩和を無限に大きくするとこの現象は、ゲルの膨潤過程とみなすことができる。この場合は体積応力が浸透圧と釣り合い、最終的には完全には溶けずある状態で膨順化が抑制される。また、その膨潤過程においてずり応力が影響を及ぼし高分子リッチ相 (ゲル) の形状を過渡的に変化させるが、最終的には大きさだけが変わって形状はもとのものと同じになる。

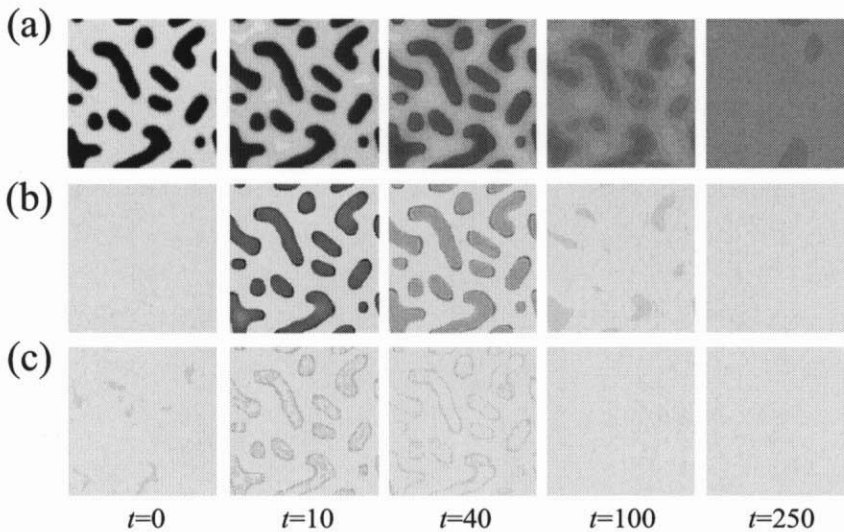


図 2.1.12: 相溶化における粘弾性応力の影響. (a) 濃度場 ϕ , (b) 体積応力 $|\vec{\nabla} \cdot \sigma_B|$, (c) ずり応力 $|\vec{\nabla} \cdot \sigma_S|$.

2.1.7 3次元系における数値シミュレーション結果

前に、2次元系において粘弾性相分離における粘弾性応力の役割に関する研究について報告したが、ここでは、3次元系で数値シミュレーションを行い次の点に注目して行った研究について述べる。(i) 粘弾性相分離の相構造を幾何学的に特徴付けるにはどのようにすればよいか？(ii) 3次元系においてネットワーク構造はどのような特徴を持つか？(iii) 粘弾性応力は次元 d を含むが (式 (2.1.13)), その役割は2次元系におけるものと同じか？

ここでは、7つの系の相分離ダイナミクスについて調べた。それは、体積応力とずり応力を含む系 (a)、粘弾性応力を含まない系 (b)、ずり応力のみ (c)、体積応力のみ (d)、体積応力と (a) より長い緩和時間を持つずり応力を含む系 (e)、ステップ関数状のずり応力を考慮した系 (f)、(f) のずり応力と体積応力を含む系 (g) である。表 2.1.2 に、3 次元数値シミュレーションで用いた粘弾性関数の濃度依存性を記す。また、それ以外のパラメータは 2 次元系と同じものを用いた。初期濃度は $\phi_0 = 0.3$ で、それに $\delta\phi = 0.1$ の強度を持つガウスノイズを導入したものを初期条件に用いた。この系の平衡状態における高分子リッチ相の体積分率はおよそ 24.5%であり、これは、平均場理論で記述されるスピノーダル線の内側にクエンチしたことになる。

表 2.1.2: 3 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	$5.0\Theta(\phi - \phi_0)$	$10.0\phi^2$	$0.2\phi^2$	$10.0\phi^2$
b	-	-	-	-
c	-	-	$0.2\phi^2$	$50.0\phi^2$
d	$5.0\Theta(\phi - \phi_0)$	$10.0\phi^2$	-	-
e	$5.0\Theta(\phi - \phi_0)$	$10.0\phi^2$	$0.2\phi^2$	$50.0\phi^2$
f	-	-	$7.5\Theta(\phi - \phi_0)$	$10.0\phi^2$
g	$5.0\Theta(\phi - \phi_0)$	$10.0\phi^2$	$7.5\Theta(\phi - \phi_0)$	$10.0\phi^2$

相分離パターンの時間発展

図 2.1.13 は、3 次元系で行った体積応力とずり応力を含む系 (a) の相分離ダイナミクスの様子である。図は、相分離界面を示しており、その色の淡い方は溶媒リッチ相側、濃い方は高分子リッチ相側である。相分離初期から、はっきりとした界面ができて見えるように見えるが、実際にそういった界面ができるのは、およそ $t \approx 300$ からである。

図 2.1.13 から分かるように 2 次元系と同じく、相分離初期と後期の間で海島構造の逆転が起こっており、明らかに自己相似性は成り立っていない。クエンチしてしばらくの凍結時間の後、溶媒リッチな相が熱力学的には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する ($t \approx 100$)。その後、この溶媒リッチなドロップレットは大きくなり始め、それに伴い高分子リッチ相はゲルの体積収縮転移のように収縮していく ($t \approx 100 - 500$)。言い換えると、高分子リッチ相は連結性を保ったまま、体積を減らしていく。その結果、高分子リッチ相は熱力学的に少数相であるにも関わらず連結したネットワーク構造を形成する ($t \approx 700$)。さらに時間が経つと粘弾性応力は緩和し、界面張力による流体管の不安定性によって、このネットワーク構造はちぎれ、界面エネルギーが小さいドロップレット構造へと構造変化していく ($t \approx 1400$)。このように、3 次元系での体積・ずり応力を含む系 (a) の相分離パターンの時間発展は、2 次元系によるもの (図 2.1.4) と本質的に同じであることが分かった。

2 次元系と違う点は、3 次元系における少数相のネットワーク構造においては、溶媒リッチ相も連結しているということである [49]。つまり、3 次元系ではそのネットワーク構造は双連結であり、また体積分率の違いからスピノーダル分解による双連結構造と異なり極めて非対称な構造をしている。

また、次元性を反映して、2次元系より3次元系の方が連結しやすい傾向があり、そのため、2次元系の粘弾性相分離 (case (D)) と同じパラメータを用いると海島構造の逆転は起こりにくかった。

$t = 700$ あたりでは、より粘弾性が大きい高分子リッチ相が連結しているの、同じ体積分率であってもドロップレット構造の場合 ($t = 1400$) と比べて系全体の力学的特性は大きくなると考えられる。このことは、応用的な面から考えても重要な特徴であると思われる。例えば、相分離途中でネットワーク構造を急冷し相分離を止めるなどして、粘弾性相分離を意図的に制御することにより、軽くて強い高分子材料の設計が可能になるかもしれない。また、3次元系の双連結性から、このネットワーク構造はフィルターとしての性質も持っている。ほとんど意識されていないが、実際用いられている高分子材料の中には粘弾性相分離によって生じていると思われる相分離構造が見られることがあるが、これらの多くはスピノーダル分解による双連結構造と認識されている。

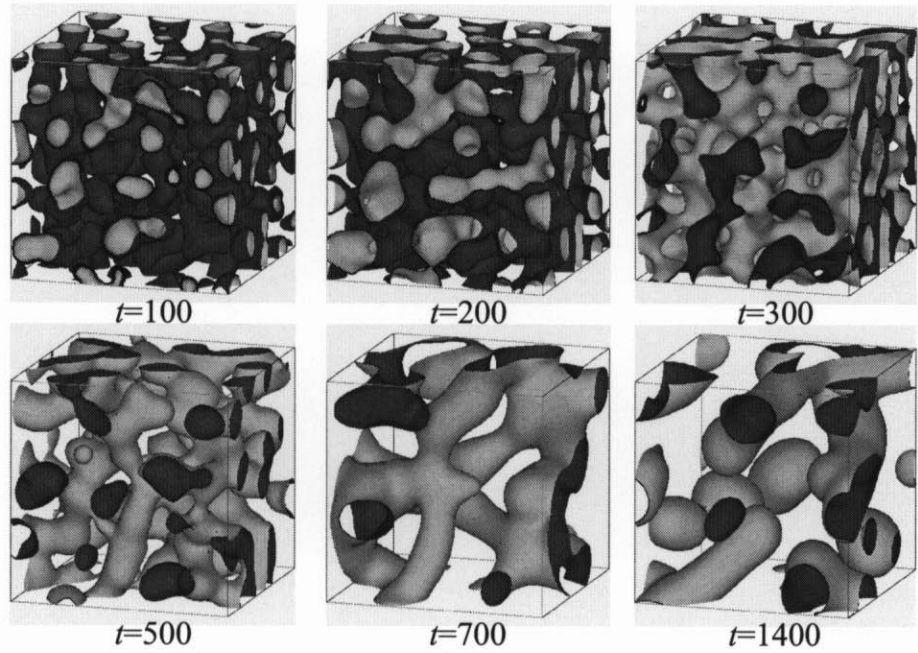


図 2.1.13: 体積分率と (短い緩和時間の) ずり応力を含む系 (a) の相分離パターンの時間発展の様子。図は相分離界面を表しており、色の淡い方が溶媒リッチ相側、濃い方が高分子リッチ相側である。

また、比較のためにそれぞれの応力のある場合、ない場合の数値シミュレーションも行った。図 2.1.14 は、粘弾性応力を含まない系 (b) の相分離パターンの時間発展の様子であり、これは、1.2 節で述べた流体モデル (model H) とい同じである。相分離が始まると、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、蒸発・凝集機構 (Lifshitz-Slyozov) や衝突・合体 (Binder-Stuffer) 機構により時間とともに自己相似性的に粗大化しており、これも 2次元系で見られた振る舞い (図 2.1.1) とほぼ同じであった。

図 2.1.15 は、ずり応力のみを有する系 (c) の相分離パターンの時間発展の様子である。相分離初期においては、粘弾性応力を含まない系 (b) と同様に、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、衝突・合体機構などで粗大化していく。一方後期過程では、高分子リッチ相の粘性率が、およそ $\eta = \int_0^\infty dt G_S e^{-t/\tau_S} \approx 6.3$ と溶媒リッチ相の 60 倍ほどとなり、流体系 (b) と比べてドロップレットの融合における形態緩和に時間がかかるため、非球状のドロップレットが多く見られ、また、粗大化

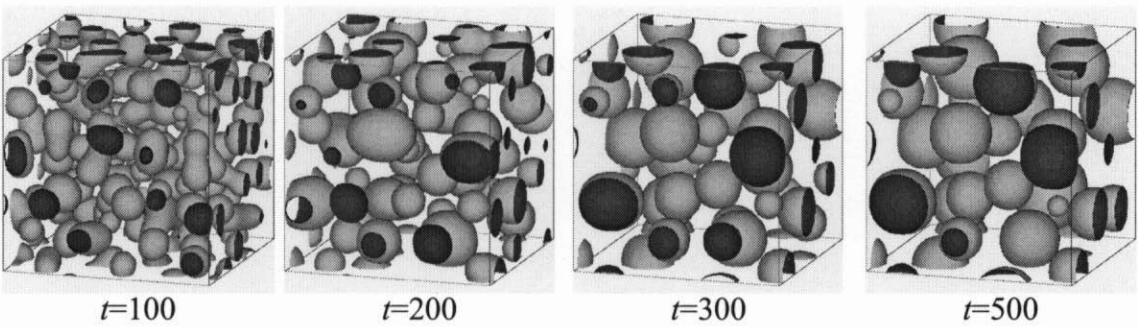


図 2.1.14: 粘弾性応力を含まない流体系 (b) の相分離パターンの時間発展の様子。

も少しながら抑制されている。ただし、後述の図 2.1.19 で示すが、流体系 (b) に比べて粗大化に 60 倍の時間がかかっている訳ではない。これは、粗大化においてドロップレットの融合が律速過程なのではなく、衝突が律速過程であるから、ずり応力を考慮しても溶媒リッチ相の粘性率は変わらないので、粗大化にはあまり影響を及ぼさないためであると考えられる。

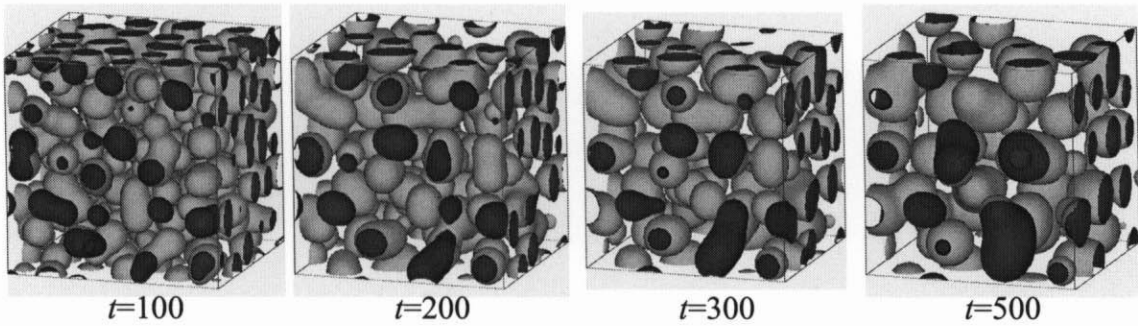


図 2.1.15: ずり応力のみを含む系 (c) の相分離パターンの時間発展の様子。

図 2.1.16 は、体積応力だけの系 (d) の相分離ダイナミクスを示したものである。2次元系 (図 2.1.2) と同じく、熱力学的に多数相である溶媒リッチ相が選択的にドロップレットを形成し、その成長に伴い高分子リッチ相は体積収縮を起こす。その後、過渡的に少数相が連結した構造が見られることがあるが、すぐにちぎれ海島構造の逆転が起こる。

図 2.1.17 は、体積応力とずり応力を考慮した系 (e) の相分離パターンの時間発展の様子であるが、case (a) に比べてずり応力の緩和時間 τ_S が大きいものを用いている。図 2.1.13 や図 2.1.16 と同じく、溶媒リッチ相がドロップレットを形成し、それが成長していく。ずり応力は体積収縮の結果できた少数相のネットワーク構造を保持する役割を持つことは述べた。この場合、ずり応力の緩和時間 τ_S が大きいため、少数相の連結構造は壊れにくくなり、はっきりとしたネットワーク構造ができあがる。またこの場合、行った数値シミュレーション時間内ではネットワーク構造がちぎれ、高分子リッチ相が図 2.1.13 のようにドロップレットになることはなかった。走査型電子顕微鏡などによる観察によって、高分子溶液系において繊維状のネットワーク相分離構造が報告されているが、このような構造はスピノードル分解によってできたものではなく、ここで述べたような粘弾性相分離によるものであると考えられる。実際の系での動的非対称性は、今回の数値シミュレーションで用いたものよりさらに

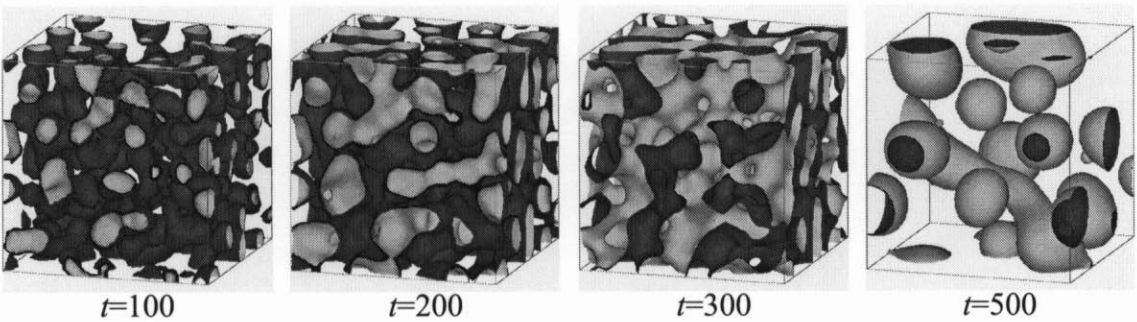


図 2.1.16: 体積応力のみを含む系 (d) の相分離パターンの時間発展の様子.

大きいものと思われる.

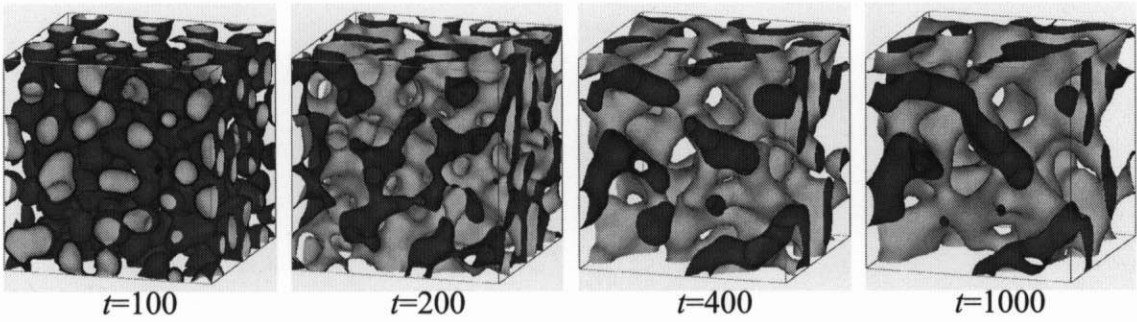


図 2.1.17: 体積応力と (緩和時間の長い) ずり応力を含む系 (e) の相分離パターンの時間発展の様子.

2次元系と比較するためステップ関数状の弾性率を持つずり応力を含む系 (f) と、同様の弾性率を持ち体積・ずり応力を区別しない系 (g)(式 (2.1.21)) の相分離パターンの時間発展を調べた. 相分離後期において、数値的に不安定になってしまい詳細な相分離構造を調べることはできなかったが、case (f) は、case (b), (c) と同じく高分子リッチ相がドロップレットを形成し、衝突・合体機構などによって粗大化していく. 一方、case (g) は、初期において溶媒リッチ相がドロップレットを形成し、その後、高分子リッチ相は体積収縮していくが、そのドロップレットの形状は球状ではなく、やや扁平となる傾向があった. これは、図 2.1.5 で示した 2次元系 (case (E)) のように、高分子リッチ相の変形に伴う弾性エネルギーを減らすための結果であると考えられる.

以上より、粘弾性応力は次元 d を含んでいるが、相分離におけるその役割は次元によらないことが分かった. つまり 3次元系でも、体積応力は相分離初期において濃度揺らぎを抑制し、その非対称な弾性率により溶媒リッチ相を選択的に核生成させ、その緩和に従い高分子リッチ相は体積収縮を起こす. 高分子リッチ相が連結性を保ったまま体積収縮すると、過渡的に少数相のネットワーク構造ができるが、ずり応力はその形状を保つことができる. 最終的には、ずり応力の緩和に伴いネットワーク構造はちぎれ、界面エネルギーを減らすよう高分子リッチ相はドロップレット構造に変化していくことが分かった.

濃度場の散乱関数

前節で粘弾性相分離における相分離パターンの時間発展について述べたが、ここでは散乱関数 $S(\vec{q}, t)$ を用いて相分離構造の特徴付けを行う。濃度場に関する散乱関数は、 $S(\vec{q}, t) = \tilde{\phi}(\vec{q}, t)\tilde{\phi}(-\vec{q}, t)$ と定義した。ここで、 \vec{q} は波数ベクトルで、 $\tilde{\phi}(\vec{q}, t)$ は Fourier 空間における濃度場である。この散乱関数を角度成分で平均化した動径方向 q に関する散乱関数を、

$$S(q, t) = \frac{\int_{|\vec{q}'|=q}^{|\vec{q}'|=q+dq} d\vec{q}' S(\vec{q}', t)}{\int_{|\vec{q}'|=q}^{|\vec{q}'|=q+dq} d\vec{q}'} \quad (2.1.32)$$

とする。さらに、この散乱関数を規格化し、

$$\tilde{S}(q, t) = \frac{S(q, t)}{\int dq' S(q', t)} \quad (2.1.33)$$

を求める。1.2 節で述べたように、通常の相分離ダイナミクスでは自己相似性および動的スケールリングが成り立つので、この規格化した散乱関数の形状は、時間によらないことが知られている。ここで、 $\langle q(t) \rangle$ は、時刻 t における特徴的波数で、

$$\langle q(t) \rangle = \frac{\int d\vec{q}' |\vec{q}'| S(\vec{q}', t)}{\int d\vec{q}' S(\vec{q}', t)} \quad (2.1.34)$$

と求められる。

図 2.1.18 は、3 次元系における粘弾性相分離 (a)(図 2.1.13) と流体系相分離 (b)(図 2.1.14) の規格化した散乱関数の時間変化を示したものである。図 2.1.18(b) から分かるように、粘弾性応力を含まない流体系相分離では、規格化した散乱関数は 1 つの曲線にのり時間によらない。つまり、この場合よく知られているように、相分離構造の時間発展に自己相似性、

$$S(q, t) = \langle q(t) \rangle^{-d} F(q/\langle q(t) \rangle) \quad (2.1.35)$$

が成り立っている。ここで、 F は体積分率に依存するスケールリング関数である。

一方、粘弾性相分離 (図 2.1.18(a)) の場合では、規格化した散乱関数は時間に依存し、明らかに自己相似性は成り立っていない。また、時間が経つにつれ、散乱関数の幅が広がっており、最終的にはこの波数の範囲ではピークを持たなくなる。このことは、粘弾性相分離においては相分離構造が時間とともに多分散になっていることを表していると考えられる。

図 2.1.19 は、式 (2.1.34) で求めた 2 つの粘弾性応力のある系とない系 (表 2.1.2 参照) の特徴的波数 $\langle q \rangle$ の時間発展の様子である。流体系 (b) において、 $t \approx 300$ までは早く減少しているが、それ以降は $\langle q \rangle$ が小さくなる速さが小さくなっていることが分かる。 $t \gtrsim 300$ においては、粗大化のべき数は $\beta \approx 0.1$ となった¹。この値は、よく知られている値 $\beta = 1/3$ より明らかに小さい。この体積分率では、図 2.1.14 から分かるようにドロップレット構造を形成するが、 $t \approx 300$ 以前はドロップレットどうしの距離が短いため、あるドロップレット対が衝突・合体すると、流体力学的相互作用によって周りのドロップレットに影響を与え、さらなる衝突・合体を引き起こすと考えられる (Collision-induce collision, CIC)。そのため粗大化は促進するが ($\beta \approx 0.4$)、 $t \approx 300$ 以降はドロップレット間の距離が大きくなり、まわりのドロップレットによる流体力学的相互作用が伝わりにくくなるため、CIC は起きず粗大化は遅くなる。ドロップレット構造の粗大化機構として、蒸発・凝集 (Lifshitz-Slyozov)

¹ $\langle q \rangle \propto t^{-\beta}$ と定義する。

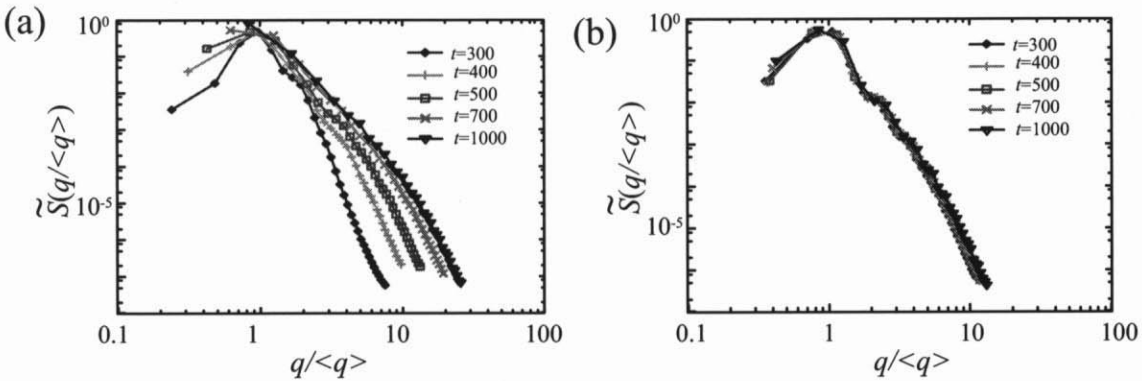


図 2.1.18: 粘弾性相分離 (a) と流体系相分離 (b) の規格化した散乱関数の時間発展.

とドロップレットの Brown 運動に起因する衝突・合体 (Binder-Stuffer) 機構が知られ、その際、特徴的波数は、 $\langle q \rangle \propto t^{-1/3}$ と振る舞うことが知られている。ここで報告した系は、Brown 運動を考慮していない系であるから、粗大化は蒸発・凝集機構に基づくと考えられるが、実際の系の発展を観察してみると、ほとんど衝突・合体機構によって粗大化している。これは、衝突・合体機構の起源は Brown 運動だけではないことを示しているが、この詳細については分かっていない。相分離に関する研究は多くなされているが、このように非対称組成系においては流体系であっても明らかにされていない点が多く、今後の課題としたい²。

単純流体系にずり応力を考慮すると (c)、流体系に比べて粗大化が遅くなっていることが分かる。ずり応力を考慮するとドロップレットの融合が遅くなるため、その際にできる流れ場も小さくなり、前述の CIC は起きにくくなるため、ドロップレット間隔が小さくても粗大化は促進されなかったと考えられる。ドロップレット構造ができる $t \approx 50$ 以降は、ほぼ $\beta \approx 1/3$ となりよく知られている値と一致しているが、この系では Brown 運動を考慮していないこともあり、この値が実際の系と同じ起源によるものであるとは考えにくく、偶然に近い値になったのではないかと考えている。

粘弾性相分離 (a) 後期において、相分離構造の特徴的波数の成長はおよそ $\beta = 0.27$ となった。しかしながら、この系では図 2.1.18(a) で示したように動的スケーリング則 (式 (2.1.35)) は成り立っておらず、また、この値自身、粘弾性応力関数、特にずり応力の緩和時間 τ_S に大きく依存する。したがって、この値そのものについては重要な物理的意味はないと考え、これ以上の考察は行わないことにする。

体積応力を含む系 (a), (d), (e) では、 $t \approx 300$ において特徴的波数の時間発展が大きく変化する。この時刻は、体積収縮がほぼ終了した時刻と一致しており、この体積収縮の結果、ドメイン構造が大きく変化したこと、つまり相構造の逆転が起こったことを表している。高分子リッチ相の体積収縮が起こった後の系の特徴的な長さは、主に相分離初期にできる溶媒リッチ相のドロップレットの間隔によって決まる。体積応力の影響が大きく相分離初期の濃度揺らぎの抑制の度合いが大きくなれば、それだけ溶媒リッチなドロップレットの生成確率は小さくなる。したがって、ドロップレットの間隔は大きくなり、その結果、体積収縮後の相分離構造は大きくなるであろう³。このことは、図 2.1.14 と図 2.1.15 の後期過程 ($t = 500$) の相分離構造を比べると、体積応力を考慮した系 (c) の方が成長していることから分かる。また図 2.1.19 は、体積収縮の後の構造変化は主にずり応力に依存するた

²1.2 節参照。

³図 2.1.7 参照

め、その緩和時間が大きいほど粗大化が遅くなることも示している。

粘弾性相分離において最終的にネットワーク構造がちぎれドロップレット構造になった後は、通常の流体相分離と同じ振る舞いを示すことが予想されるが、計算時間のためにその領域の振る舞いを明らかにすることはできなかった。

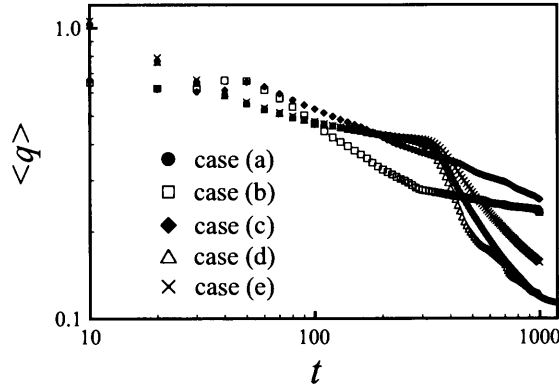


図 2.1.19: 相分離ダイナミクスにおける特徴的波数の時間発展に対する粘弾性応力の影響。

曲率解析と幾何学的な特徴

前節では、散乱関数を用いて相分離構造の特徴付けを行った。しかしながら、相分離構造の変化を反映して散乱関数が増加することは分かるが、逆にその違いから相分離構造を決定することは困難である。そこで、ここでは界面の曲率の解析を用いて実空間における相分離構造の特徴付けを行う [50–53]。

界面曲率を求めるために、次のような処理を行う。まず、各格子点 (α, β, γ) で濃度場を 2 値化した関数 $\Phi(\alpha, \beta, \gamma)$ を定義する。つまり、 $\phi \geq \phi_0$ の格子点では $\Phi = 1$ とし、 $\phi < \phi_0$ のときには $\Phi = 0$ とする。次に、ある格子 (α, β, γ) で、 $\Phi = 1$ かつ $\Pi_{l=\pm 1,0} \Pi_{n=\pm 1,0} \Pi_{m=\pm 1,0} \Phi(\alpha + l, \beta + m, \gamma + n) = 0$ の場合には、 $d(\alpha, \beta, \gamma) = 1$ 、そうでない場合には、 $d = 0$ となるような関数 d を求める。この d は界面上で 1 となる関数である。また、 Σ を $d = 1$ となる点の集合とし、これは界面を表す。そして、全格子点上で、

$$\tilde{H} = \partial_i n_i / 2, \quad (2.1.36)$$

$$\tilde{K} = \{(\partial_k n_k)^2 - (\partial_i n_j)(\partial_j n_i)\} \quad (2.1.37)$$

という量を求める。ここで、 $\vec{n} = \vec{\nabla} \phi / |\vec{\nabla} \phi|$ と定義されたもので、これは Σ 上では相分離界面の法線ベクトルを表し、 \tilde{H} 、 \tilde{K} は界面 Σ でそれぞれ界面の平均曲率と Gauss 曲率とみなすことができ

る⁴. この \tilde{H} と \tilde{K} を用いて, 平均化した平均曲率と Gauss 曲率を,

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_{\alpha, \beta, \gamma} \tilde{H}(\alpha, \beta, \gamma) d(\alpha, \beta, \gamma)}{\sum_{\alpha, \beta, \gamma} d(\alpha, \beta, \gamma)}, \quad (2.1.38)$$

$$\langle K \rangle = \frac{\sum_{\alpha, \beta, \gamma} \tilde{K}(\alpha, \beta, \gamma) d(\alpha, \beta, \gamma)}{\sum_{\alpha, \beta, \gamma} d(\alpha, \beta, \gamma)} \quad (2.1.39)$$

と定義する.

図 2.1.20, 図 2.1.21 は, それぞれ流体系相分離 (図 2.1.14) と粘弾性相分離 (図 2.1.13) における平均曲率 H と Gauss 曲率 K の分布の時間変化を $H-K$ 空間で表したものである.

流体系相分離 (図 2.1.20) では, 界面曲率の分布は, ほぼ放物線 $K = H^2 (H < 0)$ 上に局在している. このことは, 界面のあらゆるところで, 2つの主曲率が等しいことを意味しており, また, $H < 0$ ということから高分子リッチ相が球状のドロップレット構造を形成していることを表している. また, 時間とともに曲率の分布は, 原点 $H = K = 0$ に近づいていることが分かる. 球状ドロップレットの場合, 曲率の絶対値の逆数 $1/|H|$ はドロップレットの半径と一致するので, このことは相分離構造が粗大化していることを示している. その分布の幅は, 実空間におけるドロップレットの大きさの分布を表している. 分布の形状はほとんど変化していないので, この系は自己相似的に時間発展していることが分かる.

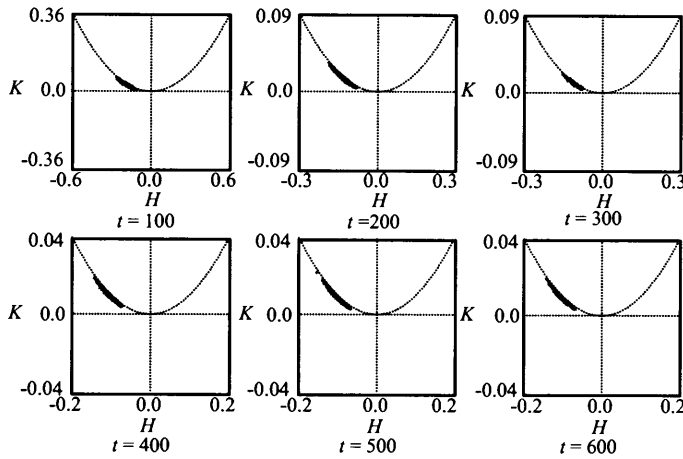


図 2.1.20: 流体系相分離における界面の平均曲率 H と Gauss 曲率 K の分布の時間変化の様子.

一方, 粘弾性相分離における曲率分布の振る舞いは, 流体系の場合と全く異なっている. 相分離初期においては, 界面の曲率はほぼ放物線 $K = H^2 (H > 0)$ 上に分布しており, これは溶媒リッチ相が球状ドロップレットを形成していることを表している. 次に, $t \approx 300$ において分布は, $H \sim 0$, $K < 0$ の領域へ移動する. この時刻における曲率分布は, Jinnai *et al.* による対称組成のスピンodal分解による相分離の実験結果と類似している. また, このときの高分子リッチ相の体積分率は, 50%程度となっている. さらに時間が経つと, 曲率の分布は, $K = H^2 (H < 0)$ へと移動していく.

図 2.1.22 は, 式 (2.1.38), (2.1.39) によって求めた相分離ダイナミクスにおける平均化した平均曲率と Gauss 曲率の時間発展に対する粘弾性効果を示したものである (表 2.1.2 参照). この手法では,

⁴ 界面の局所的な曲率半径を R_1, R_2 とすると, 平均曲率, Gauss 曲率はそれぞれ, $H = (1/R_1 + 1/R_2)/2$, $K = 1/(R_1 R_2)$ と表され, これらの間には, $K \leq H^2$ という関係が成り立つ. 等号が成り立つのは, $R_1 = R_2$ のときである.

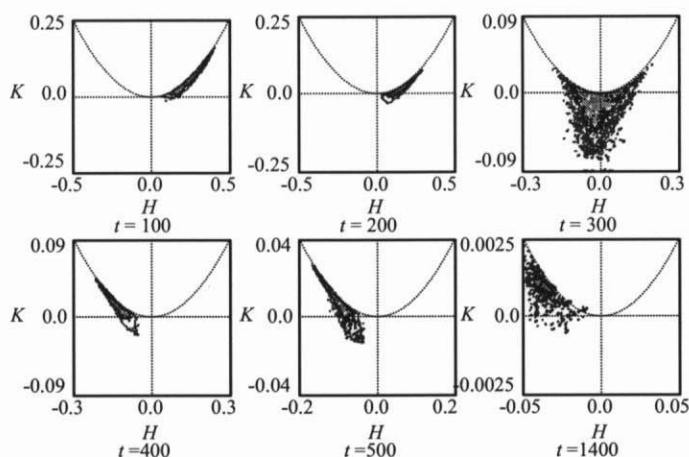


図 2.1.21: 粘弾性相分離における界面の平均曲率 H と Gauss 曲率 K の分布の時間変化の様子。

2つの相を分割する明確な界面を定義しなければならないので、相分離初期 (図 2.1.22 の斜線部分) はその振る舞いを解析することはできなかった。

高分子リッチ相がドロップレットなる体積応力を含まない系 (b) と (c) では、 $\langle H \rangle$ は負、 $\langle K \rangle$ は正であり、それぞれ相分離構造の粗大化を反映してこれらの絶対値は減少している。一方、体積応力を含む系 (a), (d), (e) では相分離初期において体積応力のない系と異なり、平均曲率 $\langle H \rangle$ は正である。その後、時間が経つと $\langle H \rangle$ は次第に減少していき、符号を変え負になる。この平均化した平均曲率の符号の変化は相分離の海島構造の変化を表している。

また、case (a) と (d) において平均化した Gauss 曲率は、正から負、負から正と2度符号を変化させている。最初の符号の変化は核生成による溶媒リッチ相のドロップレット構造から、局所的に鞍状である双連結構造への構造変化を表している。また、次の変化は、この非対称な双連結構造がちぎれて、高分子リッチ相のドロップレット構造に変化したことを意味する。case (e) では、ずり応力の緩和時間が大きいため、計算時間内にこのネットワーク構造の切断は起きなかったため、Gauss 曲率の符号は負のままで2度めの符号の変化は起きなかった。

図 2.1.22 から、平均化した Gauss 曲率が最小になる時刻と平均化した平均曲率が符号を変える時刻は、ほぼ $t \approx 300$ と同じであることが分かる。また、この時刻は高分子リッチ相の体積分率が50%になる時刻とも一致する。図 2.1.13 を見るとこの時刻の相分離構造は、通常対称組成相分離やマイクロエマルジョンのスポンジ相の構造とよく似ているものと思われる。 $t \approx 340$ まで平均曲率は減り続け、その後、後期過程における粗大化を反映して0に漸近していく。この時刻 $t \approx 340$ は、ゲルのような高分子リッチ相の体積収縮が終わった時刻に対応する。

ほぼ同時に、2つの粘弾性応力を含む系 (a) と (e) の平均化した Gauss 曲率はプラトー領域に入る。このプラトー領域はずり応力によるネットワーク構造の形成と関係しており、そのため体積応力のみ系 (d) では見られない。興味深いことに、case (e) の後期過程 $t > 400$ において平均化した平均曲率の絶対値は減少しているにも関わらず、この Gauss 曲率のプラトー領域は極めて平坦である。また、case (a) においても、case (e) ほど顕著ではないが同様の傾向が見られている。Gauss-Bonnet の定理によると、Gauss 曲率の全界面での積分量は幾何学的不変量となることが知られている。つまり、この積分量は、ネットワーク構造の切断やドロップレットの融合などといった幾何学的な変化が起こらなければ変化しない量である。しかしながら、図 2.1.22(b) で示した量は Gauss 曲率の積分量

ではなく、界面で平均化した量であるから、case (e) の $t > 400$ におけるプラトー領域は、その相分離構造が幾何学的な変化を起こしていることを示しているわけではない。実際に、 $t > 400$ においてもネットワーク構造の切断などを観測することができる。したがって、粘弾性相分離後期過程において平均化した Gauss 曲率に大きな変化が見られないことは、2つの競合する過程が打ち消しあった結果ではないかと考えられる。その2つの競合過程とは、ネットワーク構造がちぎれることによる相分離構造の変化に伴う幾何学的量の減少と界面張力による形態緩和に伴う界面量の減少である。case (a) においては、このプラトー領域の後、ネットワーク構造からドロップレット構造への変化を表し急激に平均化した Gauss 曲率は増大し、符号を変えている。

前に述べたように、粘弾性相分離 (a) において体積収縮が終了したとき、相分離構造は相連結である。通常の動的に対称な系における双連結構造は2つの相の体積分率がほぼ等しい場合にでき、その場合の平均化した平均曲率は、ほぼ0である ($\langle H \rangle \sim 0$)。一方、粘弾性相分離における構造は極めて非対称であり、平均化した平均曲率は0ではない ($\langle H \rangle < 0$)。つまり、粘弾性の大きい高分子リッチ相は体積分率が低くてもパーコレーションすることを表している。

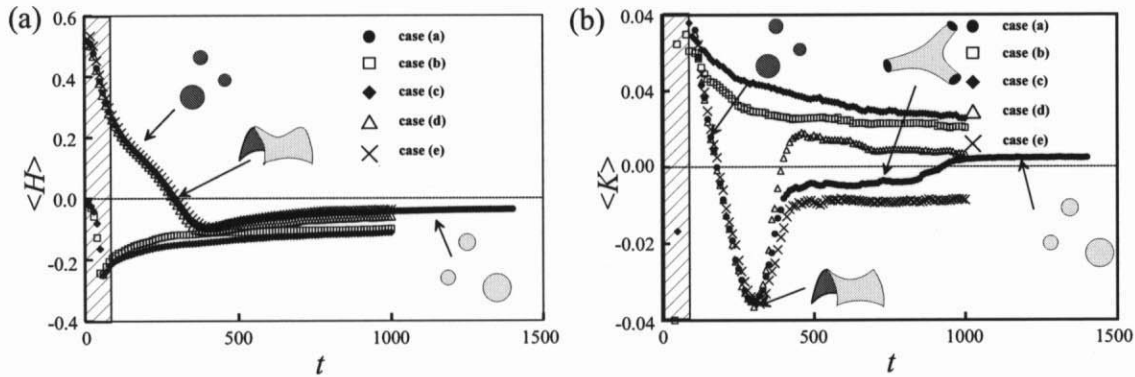


図 2.1.22: 相分離界面の平均曲率 (a) と Gauss 曲率 (b) の時間発展に対する粘弾性応力の影響。

次に Euler 指数 χ_E を用いて粘弾性相分離の界面構造の幾何学的な特徴について考えてみる。図 2.1.23 は、通常の相分離 (b) と緩和時間の長いずり応力を含む粘弾性相分離 (e) における Euler 指数 χ_E の時間発展の様子である。ここで、Euler 指数 χ_E の求め方として異なる2つの手法を用いた。1つめは、Gauss 曲率を全界面で積分した量から次のように求めた。

$$\chi_E^{(1)} = \frac{1}{2\pi} \int_{\Sigma} K dS = \frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \tilde{K}(\alpha, \beta, \gamma) d(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.1.40)$$

また、2つめは幾何学的な手法であり、次のように求める。まず、相分離の界面構造をポリゴンを用いて表す。ここでは、数値シミュレーションに立方格子を用いているので、界面構造を正方形で表すことにする。全ポリゴンの面、頂点、辺の数をそれぞれ F , V , E とすると、Euler 指数は、

$$\chi_E^{(2)} = F + V - E \quad (2.1.41)$$

と求めることができる。Gauss-Bonnet の定理によると、この2つの Euler 指数は等しくなければならない。図 2.1.23 を見ると、いずれの相分離においても後期過程では、 $\chi_E^{(1)} \cong \chi_E^{(2)}$ が成り立っており、これはこの解析の妥当性を示している。しかしながら、相分離初期 ($t < 300$) においては、 $\chi_E^{(1)}$

と $\chi_E^{(2)}$ に僅かな差が見られるが、これは式 (2.1.40) の計算において必要な界面の定義の不確定さから生じていると思われる。

通常の流体系相分離 (b) では、 χ_E は単調に減少する。ドロップレット構造においては、その数は $\chi_E/2$ となるので、この減少は、ドロップレットの衝突・合体による数の減少を表している。一方、粘弾性相分離 (e) においては、 χ_E の振る舞いは平均化した Gauss 曲率 $\langle K \rangle$ の挙動に類似している (図 2.1.22(b))。その定義より、 χ_E の符号と $\langle K \rangle$ の符号は一致しなければならない。 $t \approx 300$ において χ_E は最小となるが、この負の大きな値はこの時刻の相分離構造が極めて入り組んだ構造をしていることを表している。この時刻は、また、 $\langle K \rangle$ が最小になる時刻とほぼ一致している。しかしながら後期過程においては、 χ_E の振る舞いは、 $\langle K \rangle$ と異なってくる。つまり、粘弾性相分離における Euler 指数 χ_E は $t = 500$ から $t = 1000$ の間にほぼ半分になっているが、平均化した Gauss 曲率 $\langle K \rangle$ は、この時間帯では上述の通りほぼ一定で、およそ $\sim 5\%$ の範囲で変動しているだけである。このことは、粘弾性相分離のネットワーク構造においてもその切断といった幾何学的な変化が時間とともに起こっていることを表しており、また、前節の議論を支持している。

前に述べた散乱関数 $S(q)$ などの波数空間による解析では、このような粘弾性相分離における幾何学的な変化を特徴付けることは極めて困難である。この実空間における解析は、平均曲率の符号の変化といったように定性的にも大きな変化を表すことができるので、相分離ダイナミクスにおける自己相似性の破れを明確に示すことができる。したがって、粘弾性相分離のパターン形成を特徴付けるにあたってこの界面曲率の解析や Euler 指数の解析は大変有用であるといえる。

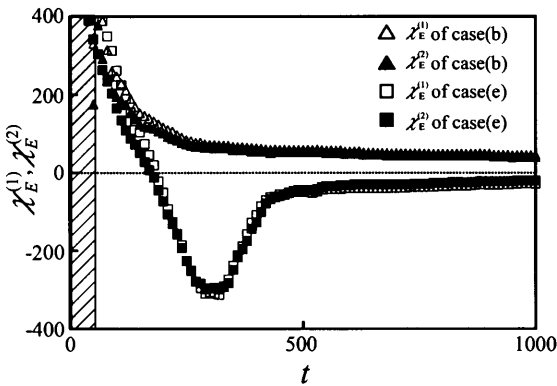


図 2.1.23: 通常の相分離 (case (b)) と粘弾性相分離 (case (e)) における Euler 指数 χ_E の時間発展の様子。

2.1.8 粗視化モデルのまとめ

本節では、濃度揺らぎ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粗視化型 Langevin 方程式を用いて粘弾性相分離におけるパターン形成についての研究結果を報告した。

その結果、実験的に観測されている粘弾性相分離を定性的に再現し、その粘弾性応力の役割について次のようなことが分かった。

- 相分離初期において体積応力が濃度揺らぎを抑制し、その弾性率の濃度に関する非対称性によって、溶媒リッチ相が熱力学的に多数相であっても選択的に核として生じる。

- 体積応力の緩和に伴い高分子リッチ相は体積収縮し、その結果、過渡的に少数相が連結したネットワーク構造を形成する。
- 高分子リッチ相からなるネットワーク構造は、ずり応力により保持される。
- ずり応力の緩和に従い、ネットワーク構造はちぎれ界面エネルギーを減らすようドロップレット構造へと変化する。
- 粘弾性応力は次元 d に依存するが、その役割は2次元系でも3次元系でも本質的に同じである。

粘弾性相分離においては、通常の相分離ダイナミクスで成り立つとされる自己相似性や動的スケーリング則は明らかに成り立たない。相分離ダイナミクスに関しては散乱関数などの波数空間での解析がよく行われるが、これからはどのように自己相似性が破れているかを見出すのは困難である。そこで、本研究では実空間で界面の平均曲率、Gauss 曲率に関する解析や幾何学的量の解析を行ったところ、これらの性質は通常の相分離と粘弾性相分離とは大きく異なっており、この手法が相分離構造を特徴付けるにあたり極めて有効であることが分かった。