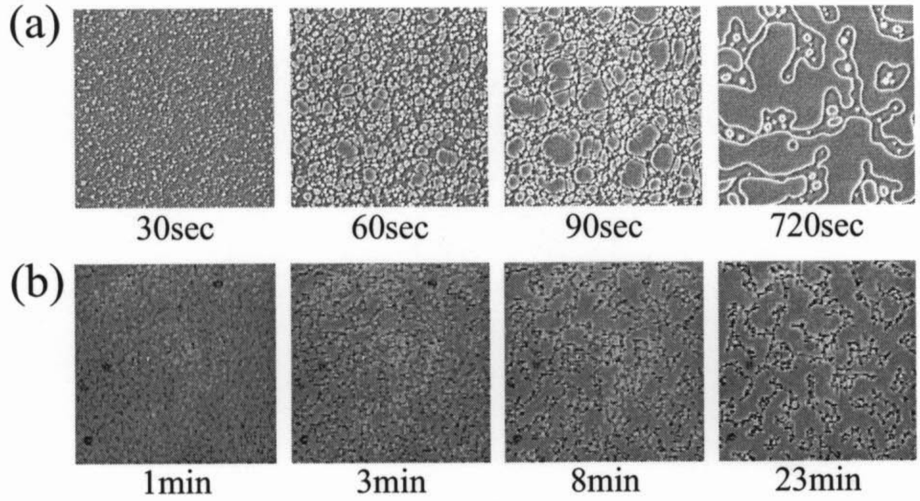

図 2.3.4: 顕微鏡観察による高分子溶液 (PS/DEM) における粘弾性相分離のパターン形成の様子．(a) 分子量が小さい系 ($M_w = 8.0 \times 10^5$) と (b) 分子量が大きい系 ($M_w = 8.5 \times 10^6$)

2.3.4　温度 T 依存性

図 2.3.5 は，温度 T を変えた場合のつながったバネの数 N_s の時間変化を示したものである．その他のパラメータは，表 2.3.1(b) と同じでものを用いた．切れたバネは再びつながることはないので，いずれの場合の単調に減少する．その減り方は，指数関数的でなくややストレッチされた指数関数的 ($\propto e^{-(t/\tau')^\beta}$) になっており，そのストレッチパラメータはいずれの場合も $\beta \approx 0.89$ 程度である．また，減少に関する特徴的時間 τ' は，式 (2.3.7) で与えた特徴的時間 τ と比例しており，その比はおよそ $\tau'/\tau \approx 0.588$ となっている．その結果，温度 T が高くなるほど早く減少する．また，この緩和時間の比は，バネがおよそ 1.5 倍に伸びた場合の緩和時間 τ(式 (2.3.7)) に対応する．バネの長さが変わらず切れる確率 (式 (2.3.5)) が一定であれば，つながったバネは緩和時間 τ で指数関数的に減少していくはずであるが，伸びたバネほど切れやすくなることから緩和時間 τ' は小さくなり，またバネの長さに応じて緩和時間が単一ではなくなったためストレッチ指数関数的に減少するものと考えられる．

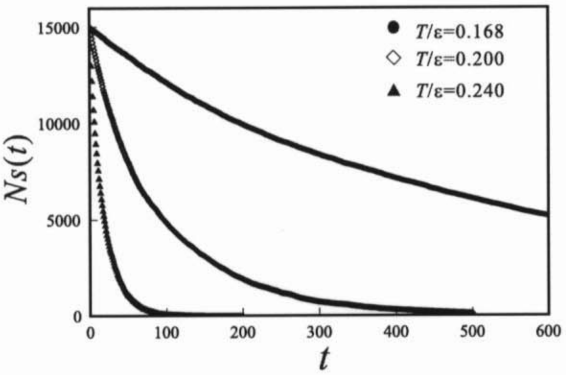

図 2.3.5: つながっているバネの数の時間変化に対する温度 T 依存性．

図 2.3.6(a)，(b) はそれぞれバネの平均長さ $\langle l \rangle$ と標準偏差 δl の時間変化に対する温度 T 依存性を示したものである．図 2.3.6(a) から，平均長 $\langle l \rangle$ はバネの減り方と同じ程度の緩和時間 τ' で減少した後，定常値に達することが分かる．この定常値は，LJ ポテンシャルの最小値に対応している．この平均長が減少しているということは，それぞれのバネは周りの状況に依存して伸びたり縮んだりしているが，系全体としては縮んでおり，その結果系の弾性エネルギーは減少していることを示している．

図 2.3.6(b) から分かるように，バネの長さのばらつき δl はまず時間とともに増加し，およそつながったバネ緩和時間 τ の $1/4 \sim 1/3$ で最大となり，その後減少する．初期状態のバネの長さは一様なので $\delta l(t) = 0$ であるから，バネ長のばらつきは相分離初期において増加していき，局所的な力の釣り合いの結果，伸びたバネと縮んだバネが混在する状態になる (図 2.3.7 参照)．その後，ネットワークがちぎれて伸びたバネが減っていくために，バネ長のばらつき δl は増加し続けるのではなく，ある時刻から減り始めていくと考えられる．δl が最大になるのは，いろいろな長さのバネが混在するときであり，最も粘弾性相分離におけるネットワーク構造が際立つ時刻であるということができる．

また，経過時間を対数軸で示した図 2.3.6 から分かるように，バネの平均長 $\langle l \rangle$ やばらつき δl の時間変化のバネの温度 T 依存性において，その特徴的な時間スケール以外には大きな違いは見られない．

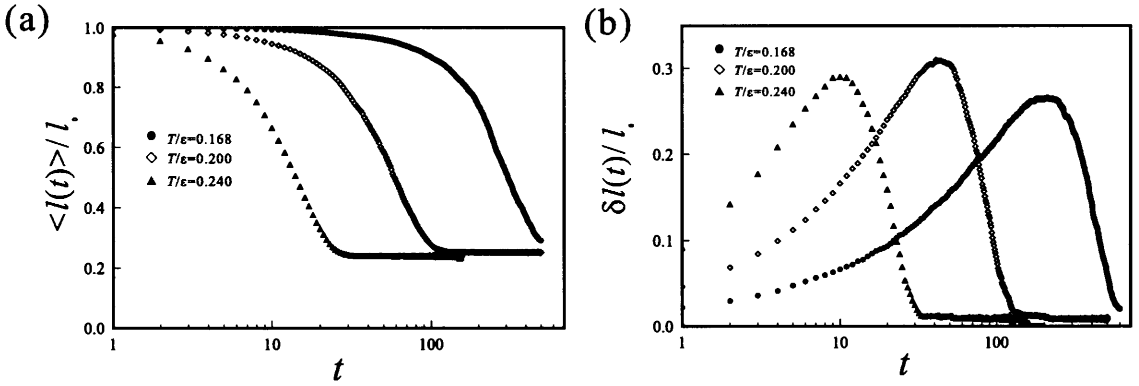

図 2.3.6: DSD によるバネの長さの (a) 平均値 $\langle l \rangle$ と (b) 標準偏差 δl の時間変化に対する温度 T 依存性．

図 2.3.7 に，各温度におけるこのバネ長のばらつき δl が最大になるときの相分離パターンを示す．上段は図 2.3.3 と同じパターンそのものであるが，下段は同じ時刻におけるバネの空間分布を示したものである．バネの濃淡はその長さを表しており，白いものほど伸ばされ，黒いものは縮んだバネであり，背景の灰色と同じ色はもとの長さ l_0 に対応する．また，この図は各バネに働く力 κl にも対応している．この時刻の温度 T による構造の違いを見てみると，温度が低い場合 (c) の方が高い場合 (a) に比べて大きく丸い穴ができていることが分かる．これは，溶媒リッチ相の核となる穴ができる頻度とその穴が成長していく時間に関係していると考えられ，このことについては後で考察を行う．当然ではあるが図 2.3.7(c) 下段を見ると分かるように，ネットワーク構造の繊維部分は大きな力が働き伸ばされており，高分子リッチ相とみなしている部分は縮んでいることが分かる．また，1 つの穴の周囲を見ると，穴は均一な長さのバネで囲まれているのではなく，1 つの穴の周りでも力の不均一が存在している．当然，伸ばされたバネほど切れやすいから穴の成長は等方的ではなく異方的になることが予想されるが，相分離パターンだけを見てもあまりそのことを認知することはできない．この異方的な成長についても後でまた考察を行う．ここでは示さないが，ある伸ばされたバネが切れるこ

とにより，その周囲では縮み緩くなったバネもできれば，さらに伸ばされ次なる切断を引き起こすバネもでき，その結果，相分離パターンはネットワーク状に成長していく．

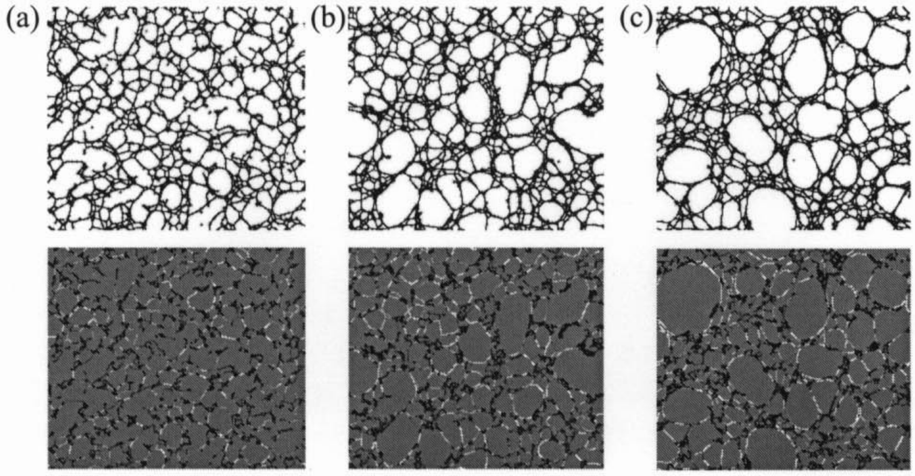

図 2.3.7: バネの長さが最も大きくなるときの相分離パターンと力場．(a)$T/\epsilon = 0.240 \quad (t = 10)$，(a)$T/\epsilon = 0.200 \quad (t = 41)$，(c)$T/\epsilon = 0.168 \quad (t = 233)$．

図 2.3.8 は，各温度における DSD によるバネの長さの数分布 $P(l)$ の時間発展を示したものである．いずれの場合もそれぞれの後期において，$l/l_0 \approx 0.28$ 付近においてピークが存在するが，これは LJ ポテンシャルの最小点 $l = 2^{1/6}\sigma$ に対応する．ここでは，それぞればらつき δl がほぼ最大になる時刻までしか示していないが，初期において $l \approx l_0$ に鋭く分布していたバネ長分布が，ピーク位置を小さくしながら，$l < l_0$ により広がるよう非対称に変化していく．しかしながら，各温度の違いを見てみると確かに高温ほど早く変化しているが，時間を緩和時間 τ などで規格化すると，それ以外はほとんど温度による違いを見ることはできない．このことは，経過時間を対数軸で示した図 2.3.6 において，平均長 $\langle l \rangle$ や標準偏差 δl の時間変化が，特徴的時間を除いてはほぼ同じであることからも予想される．

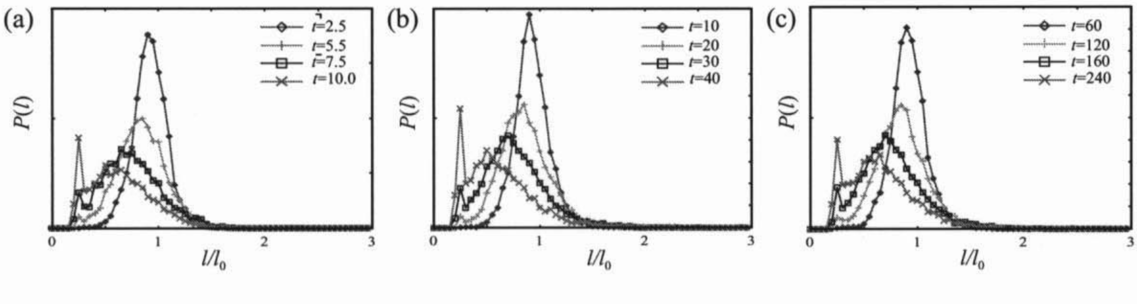

図 2.3.8: バネの長さ l の分布の時間変化の様子．(a)$T/\epsilon = 0.240$，(a)$T/\epsilon = 0.200$，(c)$T/\epsilon = 0.168$．

図 2.3.9 は，各温度における溶媒リッチ相 (バネが切れてできる穴) の面積の分布の時間変化を示したものである．横軸は初期の三角格子の面積 $S_0 = \frac{\sqrt{3}}{4} l_0^2$ で規格化した．この分布には，初期状態の三角格子の分は含まれておらず，1 本のバネが切れてできる四角形から考えており，したがって，相

分離初期過程において，面積の分布は $S \approx 2S_0$ 付近にピークを持つ．各温度とも時間とともにこの分布のピークは小さい S へとシフトしていることが分かる．つまり，1 本のバネが切れてできた穴は必ずしも成長するとは限らず，周りの影響によって収縮するものもあり，数だけ見れば収縮する穴の方が多くなり，このことを反映して面積分布のピークは小さい S へとシフトするものと考えられる．このような振る舞いはこの数値シミュレーション法 (DSD) の性質によるものであり，実際の粘弾性相分離の性質を反映しているわけではないものと思われるため，小さい穴については考慮しないことにする．大きい穴 $(S > 2S_0)$ の分布のみに注目すると，各温度とも初めはある程度大きさが揃っているが，時間とともに分布が広がっていき，様々な大きさの穴が存在するようになる．各時間においても，大きな穴になるほど数が減っているが，その形成メカニズムからも単純に指数分布や Poisson 分布などに従うとは言い難い．通常の流体系におけるドロップレット型相分離においては，ドロップレットの体積 (面積) の分布は自己相似的に発展するが，マトリックス相の力学的な性質によって引き起こされる粘弾性相分離においては，相分離パターンは時間とともに多分散になっていることが分かる．つまり，大きな穴ほど成長が早くなる傾向があると言える．図 2.3.9(a)，(b)，(c) を比べて各温度による面積分布の違いを見ても，図 2.3.8 と同様に温度による違いを見出すのは難しい．図 2.3.7 で示したように特徴的な時刻における相分離パターンは温度によって変化していることが分かるが，この構造は単にそれぞれのバネの切断や穴の成長による違いではないと考えられ，このことについては後で考察を行う．

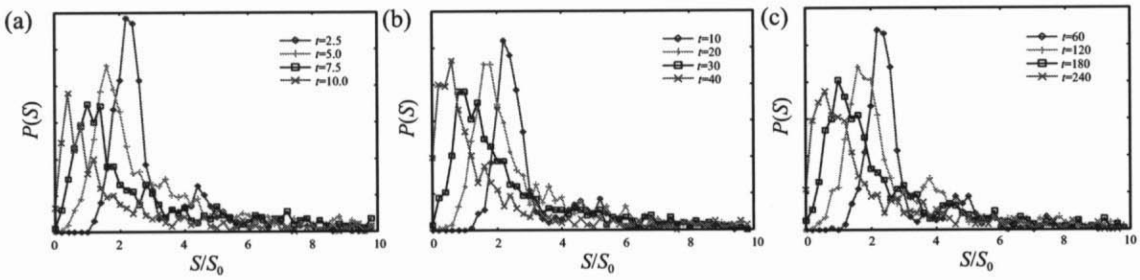

図 2.3.9: DSD によってできた穴の面積の分布の時間変化．(a)$T/\epsilon = 0.240$，(a)$T/\epsilon = 0.200$，(c)$T/\epsilon = 0.168$.

図 2.3.10 は，各温度におけるバネが切れてできた穴の面積の (a) 平均値 $\bar{S}$ とその平均値で規格化した (b) 標準偏差 $\delta S/\bar{S}$ の時間変化の様子である．相分離構造が自己相似的に成長するならば，図 2.3.10(b) において規格化したばらつき $\delta S/\bar{S}$ が一定となるはずであるが，前に述べたように相分離構造が時間とともに多分散になっていくためにばらつきも経過時間に対して増加している．図 2.3.10(a) から分かるように穴の面積の平均値はややストレッチしているがほぼ指数関数的に増大している．ここで穴の成長は周囲のバネの切れ方によって決まるから，平均面積が指数関数的に成長するのはバネの減り方 (図 2.3.5) によるものと考えられる．後で述べるが，個々の穴の周囲長は時間に比例して増大していくので[14]，この平均面積の指数関数的な増大は個々の穴の成長そのものを反映しているというより，あらゆる時刻において生成した穴の成長をまとめて平均化したためによると考えている．この指数関数的な構造の発展は現実系において観測される訳ではないが，前にも述べたように実験との大きな違いはマトリックス相の濃度が高くなったことによる摩擦係数の増大による構造変化の鈍化によるものと思われる．温度変化による構造発展の違いを見ても，経過時間を対数軸で示した図

[14] 図 2.3.20(a) 参照.

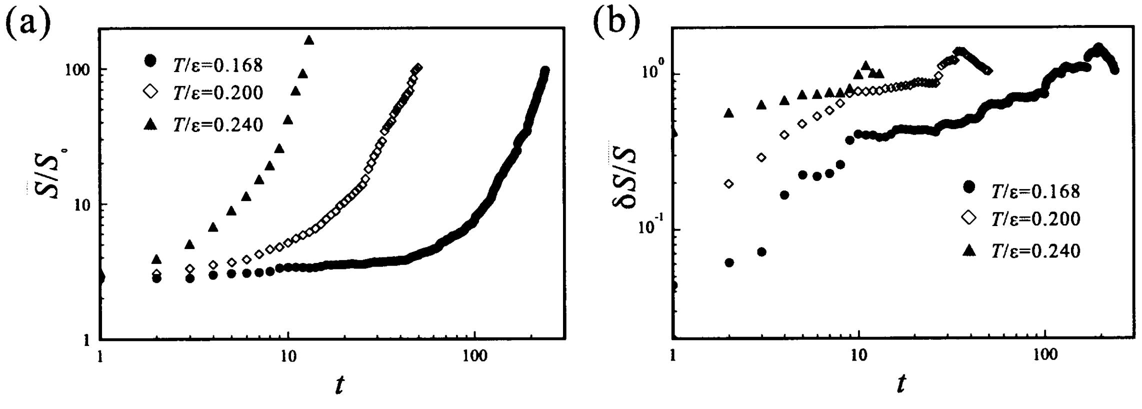

図 2.3.10: 各温度における DSD によってできた穴の (a) 平均面積 $\bar{S}$ と (b) 面積の標準偏差 δS の時間変化.

2.3.10 から分かるように構造発展に対する特徴的時間の違い以外の差は特に見受けられない.

2.3.5　$E-T$ 依存性

ここまでは，温度 T を変えた場合の相分離構造の変化について述べたが，ここではバネの切断確率 (式 (2.3.5)) のもう 1 つのパラメータ E も変えた場合について考える．E は，バネの切断におけるエネルギー損失を表している．図 2.3.11 は，つながっているバネの長さの標準偏差 δl が最大になる場合の相分離の E と T 依存性を示したものである．温度を変えた場合の相分離構造の変化については前に述べたが，図 2.3.11 から分かるように，E を変えても相分離構造や δl が最大になる時刻は T による違いと同様に変化している．つまり，δl が最大になるときの相分離構造は概ね E/T に依存しており，エネルギー損失 E を小さくすることは温度 T を上げることと非常に似た役割を持っていることが分かる．正しくは E/T ではなく，バネの切断に対する特徴的時間 τ(式 (2.3.5)) に相分離構造は依存しているものと思われる．また，δl が最大になる相対的な時刻 t/τ は特徴的時間 τ が大きくなるほど小さくなる傾向がある．

図 2.3.12 は，図 2.3.2 で示したバネが切れない確率 (式 (2.3.5)) のバネ長が小さい領域を拡大したものである．ただし，図 2.3.2 とは横軸の規格化が異なっており，ここでは，およそ $\bar{l}/l_0 \approx 4.2-5.0$ のものを図示している．ただし，図 2.3.8 から分かるように，バネ長がおよそ $l > 2l_0$ のものはほとんど存在しない．前に述べたように，長さが $l = l_0$ のバネが切れる確率は E を小さくしても T を大きくしても大きくなるので，その結果切断に関する特徴的時間 τ は小さくなる．図 2.3.12 に示した 3 つの曲線は，同じ特徴的時間 τ を持つもので，これらはそれぞれ図 2.3.11 中の (e)，(i)，(m) に対応している．図 2.3.12 が示すように，初期のバネ長 l_0 の周りにおいてもバネが切れる確率は l に依存しているが，図 2.3.11 における (e)，(i)，(m) の相分離パターンに大きな違いは見られない．つまり，図 2.3.11 からは，τ のみが経過時間のみならず相分離パターンも決定しているように思われる．

切断に関する特徴的時間 τ が，どのようにして相分離パターンにも影響するかを調べるために，もう 1 つの特徴的時間であるバネの伸縮運動に関する時間 $\tau_s = \zeta/\kappa$ を変えて数値シミュレーションを行った．図 2.3.13 は，図 2.3.11 の (d)，(i)，(n) に対して，特徴的時間の比 τ/τ_s が一定になるように摩擦係数 ζ を変えた場合の特徴的なパターンを示したものである．横の行は E と T が同じで (図

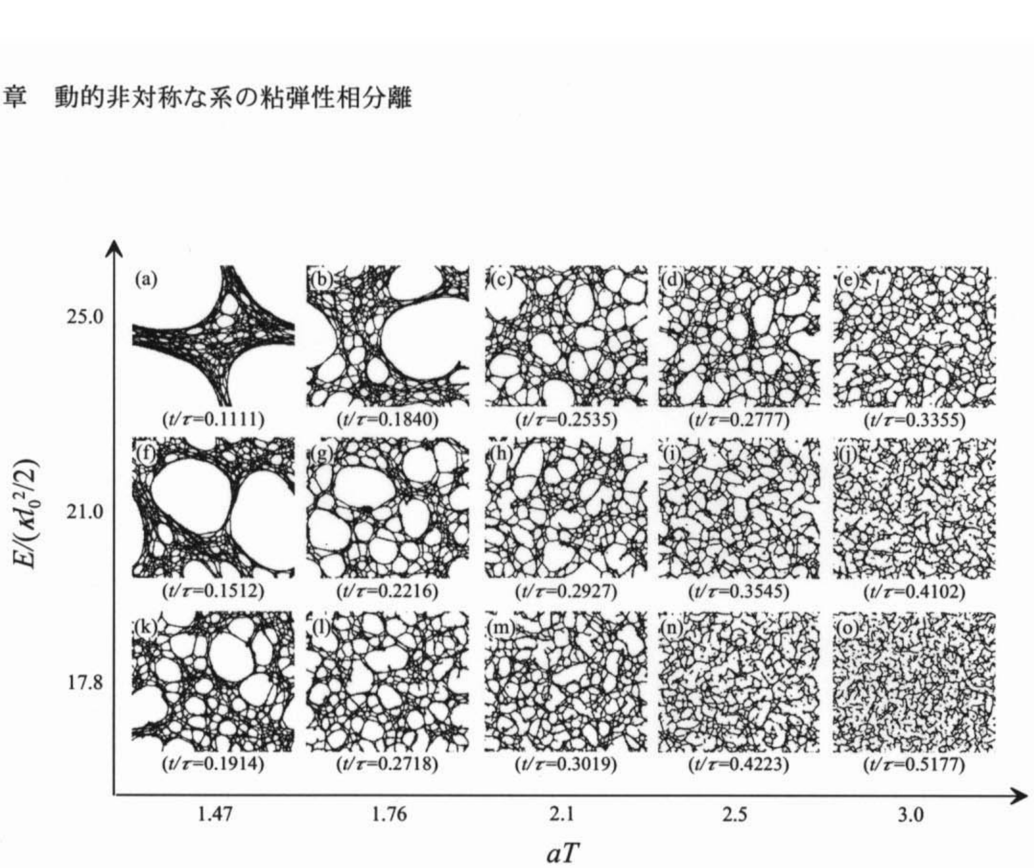

図 2.3.11: バネ長のばらつき δl が最大になるときの相分離構造の $E-T$ 依存性．() の中はそのときの時刻．

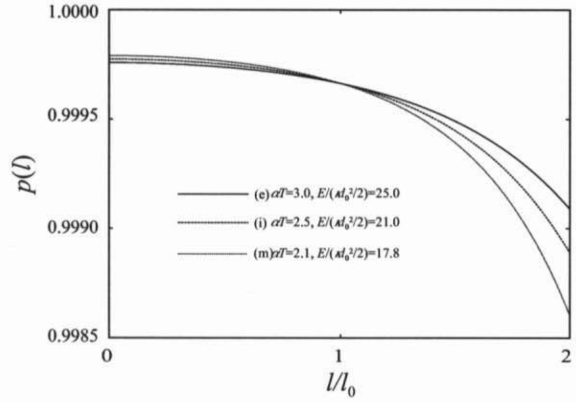

図 2.3.12: 特徴的時間 τ が同じ場合の $0 \le l \le 2l_0$ におけるバネが 1 回の時間刻みで切断しない確率 (式 (2.3.5))．

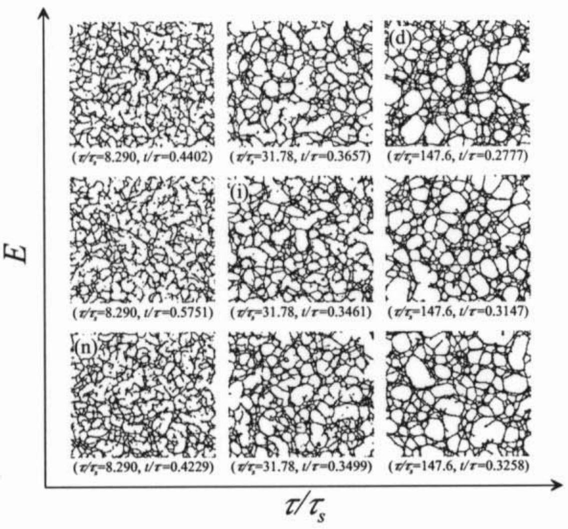

図 2.3.13: 特徴的時間の比 τ/τ_s が一定になるよう摩擦係数を変えた場合の特徴的な相分離パターン. (d), (i), (n) は図 2.3.11 中におけるものと同じである.

2.3.11), また縦の列は比 τ/τ_s が等しくなるように図示している. 図 2.3.13 で縦の相分離構造どうしを比べてみると, それぞれよく類似している. このことから, 各 τ/τ_s における特徴的な相分離構造は, 溶媒リッチ相の核の生成頻度とそれぞれの核の成長率との競合によって決まると考えられ, 前者は τ で後者は主に τ_s によって特徴付けられる. つまり, τ/τ_s が小さければできた核が大きく成長する前に他の核もでき, 結果として核の密度が高くなるので相分離構造の特徴的な空間スケールは大きくならない. また, それぞれの核の生成時刻があまり違わないために, 相分離構造は均一なものとなる. 逆に τ/τ_s が大きければ, 核の生成頻度が小さいためできた核は周りに影響されず成長できる. その結果, 特徴的な相分離構造はより粗くなり, また核生成時刻の違いから不均一なネットワーク構造を形成する.

2.3.6　異方的な成長

ここまでは, E, T, ζ などを変えて数値シミュレーションを行い, 特徴的な相分離パターンが核の生成確率 τ と核の成長率 τ_s の競合 (τ/τ_s) によって決まることを示した. しかしながら, 図 2.3.2, 図 2.3.12 で示したようにバネが切れない確率の l 依存性は τ だけによって特徴付けられるものではない. そこで, τ/τ_s だけでは決まらない相分離構造の特徴を調べるために, τ を一定にした上で E や T を大きく変えて数値シミュレーションを行った.

図 2.3.14 は, τ を図 2.3.11 中の (c), (g), (k) と同じ $(\tau/\tau_s = 919.1)$ とし, E, T を変えた場合の相分離パターンの時間発展の様子である. (A)~(D) は, それぞれ $\bar{l}/l_0 = 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$ となるよう E, T を変えた[15]. 前に述べたように温度 T が高いほど切断に関する確率はバネの長さにより依存するようになるが, τ を一定にしているので T が小さいほど $\bar{l}$ は大きくなる. つまり, (A) ほど切断に関する確率の l 依存性が大きく, 伸ばされるとより切断しやすくなっている. ちなみに, 図 2.3.11 では $\bar{l}/l_0 = 4.22 - 5.0$ と, あまり大きく変化させていない. また LJ ポテンシャルについては, 図

[15]これらは, それぞれ $q = 0.1313, 0.3500, 0.6563, 1.050$ に対応する

2.3.11 とは異なり $\sigma/l_0 = 0.5$ とした．切断に関する特徴的時間が同じであるため，相分離初期の核生成の様子においてはほとんど差は見られないが，その核の成長については τ_s を変えた場合とは異なる違いが見られる．具体的には $\bar{l}$ が小さい場合 (A) では大きい場合 (D) に比べ，核の成長が早くまた異方的になる傾向がある．

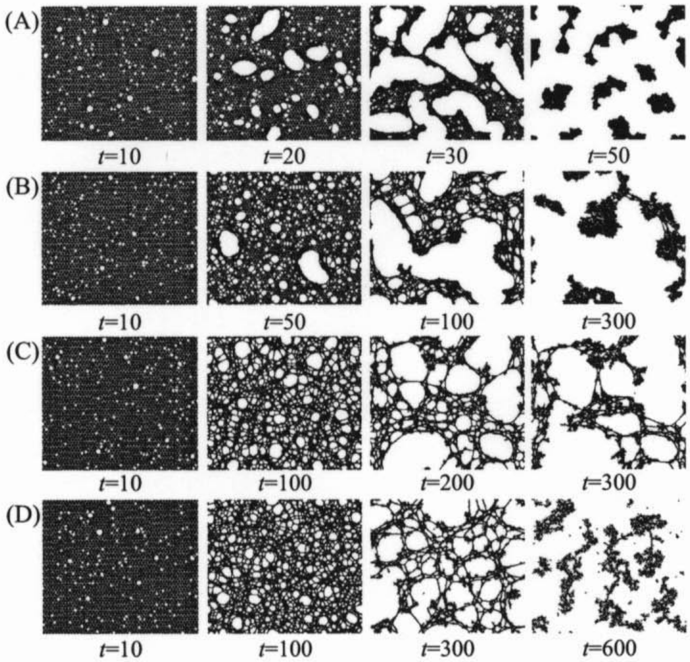

図 2.3.14: 切断に関する特徴的時間を一定 ($\tau/\tau_s = 919.1$) にした場合の相分離構造の時間発展の様子．(A)$\bar{l} = 2.0l_0$，(B)$\bar{l} = 3.0l_0$，(C)$\bar{l} = 4.0l_0$，(D)$\bar{l} = 5.0l_0$

図 2.3.15 は，図 2.3.14 の相分離構造発展においてつながったバネの数の時間変化を示したものである．いずれも時間とともに単調に減少しているが，その振る舞いは $\bar{l}$ の変化に対して単純ではない．相分離初期においては τ が等しいためいずれの場合も同じように減少しているが，構造に違いが見られるあたりから，$\bar{l}$ が小さいほどバネが切断しやすくなる．しかし，その後減少率が小さくなりある時刻からはむしろ $\bar{l}$ が大きい場合 (D) がつながったバネの数はより少なくなっている．これは，(A) の方が温度が低くわずかなバネの伸びでも (D) に比べて切断しやすいため，いったんはつながったバネの数の減少が早くなるが，相分離がある程度進行すると多くのバネは l_0 より短くなっているため，逆に切断する確率は (A) の方が小さくなったためである (図 2.3.12 参照).

図 2.3.16 は，図 2.3.14 の相分離構造発展においてつながったバネの長さの (a) 平均値 $\langle l \rangle$ と (b) 標準偏差 δl の時間変化の様子である．この場合も，平均長さ $\langle l \rangle$ は時間とともに減少し系全体としては弾性エネルギーを減らしていることが分かり，その減り方は $\bar{l}$ が小さいほど早い．また，最終的な漸近値が図 2.3.6(a) と異なるのは，LJ ポテンシャルの特徴的長さ σ が異なるためである．この違いは，最終的な体積分率などには大きく影響するがネットワーク構造の形成については，ほとんど影響を及ぼさない．また，バネ長のばらつきも図 2.3.6(b) と同様にいったん増加した後，減少しており，その最大となる時刻は，$\bar{l}$ が小さいほど早くなっている．$\bar{l}$ を一定にし τ を変えて行った場合 (図 2.3.6) では，特徴的時間 τ で経過時間を規格化すると，バネ長の時間変化にはほとんど違いが見られ

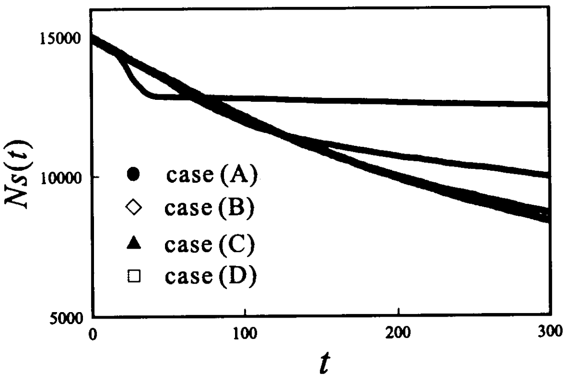

図 2.3.15: 切断に関する特徴的時間を一定 ($\tau/\tau_s = 919.1$) にした場合のつながったバネの数の時間変化．(A)$\bar{l} = 2.0l_0$，(B)$\bar{l} = 3.0l_0$，(C)$\bar{l} = 4.0l_0$，(D)$\bar{l} = 5.0l_0$

なかったが，図 2.3.16 では時間を規格化しても挙動は一定ではなく，バネの切断や伸張そのものが変化していることが分かる．つまり，τ を変えたことによる相分離構造の違いは周りの核の成長との競合によるものであったが，$\bar{l}$ を変えた場合には，それぞれの核の成長そのものが変化したと考えることができる．

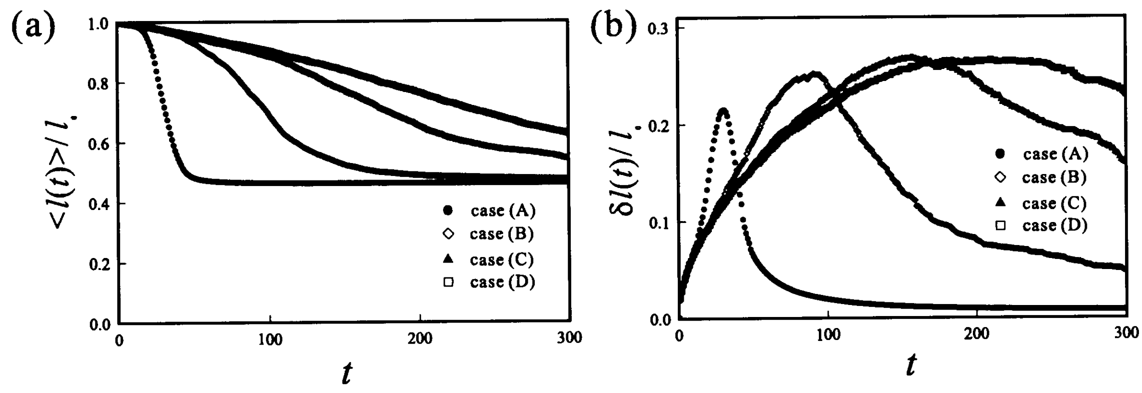

図 2.3.16: 切断に関する特徴的時間を一定 ($\tau/\tau_s = 919.1$) にした場合のつながったバネの (a) 平均長さ $\langle l \rangle$ と (b) 標準偏差 δl の時間変化．(A)$\bar{l} = 2.0l_0$，(B)$\bar{l} = 3.0l_0$，(C)$\bar{l} = 4.0l_0$，(D)$\bar{l} = 5.0l_0$.

図 2.3.17 は，$\bar{l}$ を変えた場合のバネ長のばらつきが最大になる時刻の力場の空間分布を示したものである (図 2.3.7 下段参照)．上段は，図 2.3.14 における相分離構造で緩和時間が $\tau/\tau_s = 919.1$ と長く，下段は緩和時間が $\tau/\tau_s = 29.81$ と短い場合である．$\bar{l}$ が大きい場合では，いろいろな長さのバネが比較的まばらに分布しているが，$\bar{l}$ が小さくなる程，伸ばされたバネは少なくなり，また分布が局在化するようになる．つまり，$\bar{l}$ が小さい場合には縮んだバネどうしが集まる傾向が見受けられる．また，このことと関係して $\bar{l}$ が大きい場合に比べると，できた穴の大きさも多分散ではなく揃っているといえる．

図 2.3.18 は，図 2.3.17 上段の特徴的な相分離パターンにおける各穴の形状のコンパクトネス C をその面積 S に対してプロットしたものである．コンパクトネスは $C = r^2/(4\pi S)$ と求め，もし穴が完

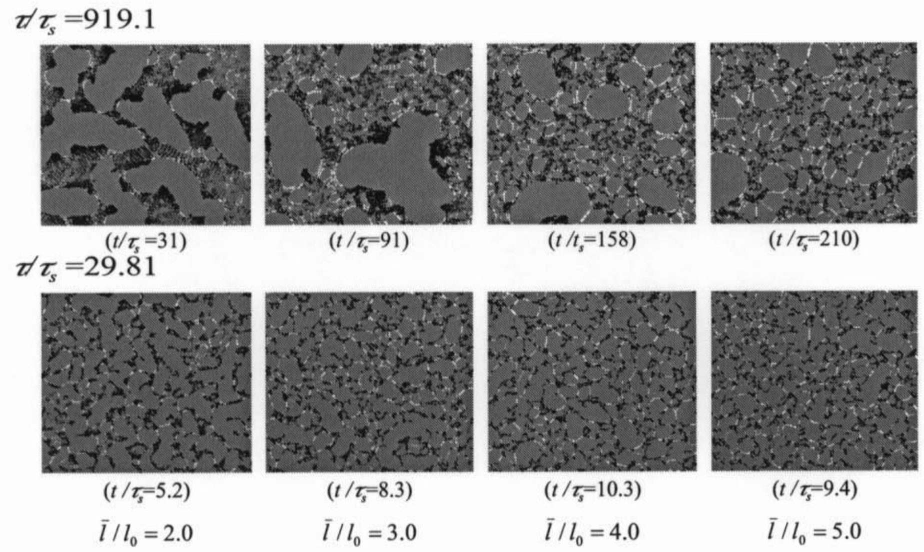

図 2.3.17: τ を一定にして $\bar{l}$ を変えた場合の特徴的な相分離構造．濃淡はバネの長さを表し，白いものほどバネが伸ばされていることを示す．上段は緩和時間が長く ($\tau/\tau_s = 919.1$)，下段は短い ($\tau/\tau_s = 29.81$) 場合である．また，左から $\bar{l}/l_0 = 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$ となっている．

全な円ならば $C = 1$ となり，そうでなければ形状が異方的になるほど大きくなる値である．ここで，r は穴の周囲長である．前に述べたように，ここでいう穴というは 1 本以上ののバネが切れてできた構造のことでそれが収縮した結果，もとの三角格子より小さくなることがあるが，これは系全体の相分離構造に大きく影響するものではない．よって，図 2.3.18 において小さい穴 ($S \lesssim 10S_0$) は除いて考えることにする．$\bar{l}$ が小さい場合 (A) においては，穴が大きくなるほどコンパクトネス C が大きくなる傾向があるが，$\bar{l}$ が大きくなるほどその傾向はあまり見られなくなり大きい穴も円状 ($C = 1$) になっている．

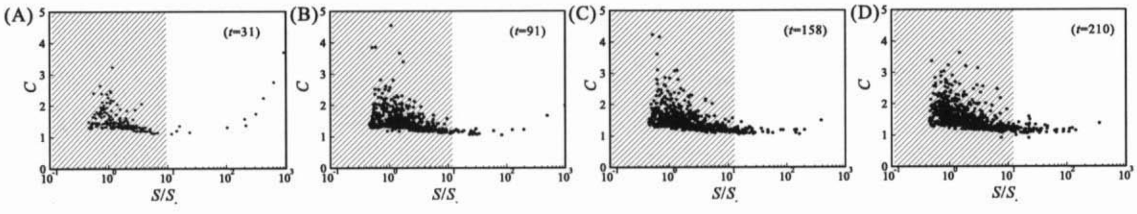

図 2.3.18: $\bar{l}$ を変えた場合の特徴的相分離パターンにおける穴のコンパクトネス C のその面積 S に対する分布 (A)$\bar{l} = 2.0l_0$，(B)$\bar{l} = 3.0l_0$，(C)$\bar{l} = 4.0l_0$，(D)$\bar{l} = 5.0l_0$．

以上より，τ が同じでも $\bar{l}$ が小さければ，特徴的な相分離構造は異なり穴の形状が円ではなく異方的になる傾向があることが分かった．そこで，そのメカニズムを調べるために，1 つの穴の成長を調べた．図 2.3.19 は，横方向に直線的に並ぶ数本のバネをあらかじめ切断しておき，それが成長してできる穴の構造を示したもので，上段はパターンそのもの下段はそのときのバネの長さを濃淡で示したものである．ここで，初期状態に用意した穴以外の核ができないように $\tau/\tau_s = 1.72 \times 10^{11}$ と非

常に核生成頻度を小さくした．(a) ほど $\bar{l}$ は小さく順に $\bar{l}/l_0 = 1.4, 2.0, 3.0, 4.0$ と設定している．図 2.3.19 において，それぞれほぼ同じ面積を持つ穴であるが，その形状は明らかに $\bar{l}$ が小さい場合 (a) が異方的 (楕円状) になっており，$\bar{l}$ が大きければ等方的 (円状) になっている．また，$\bar{l}$ が大きい場合 (d) において形状は等方的であるが，その周囲のバネの伸びは一様ではなく四重極子的になっていることが分かる．

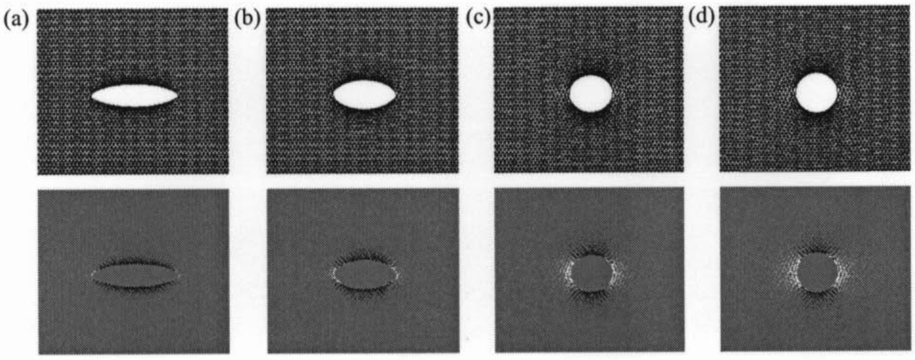

図 2.3.19: $\tau/\tau_s = 1.72 \times 10^{11}$ としたときの 1 つの穴の形状に関する $\bar{l}$ 依存性．(a)$\bar{l} = 1.4l_0$，(b)$\bar{l} = 2.0l_0$，(c)$\bar{l} = 3.0l_0$，(d)$\bar{l} = 4.0l_0$．

図 2.3.20 は，図 2.3.19 で示した 1 つの穴の成長における (a) 周囲長 r と (b) コンパクトネス C の時間変化の様子である．初期状態の異方性のため初期の振る舞いは考慮しなければ，いずれの場合も穴の周囲長は時間に比例して増大している．$\bar{l}/l_0 \to 1$ 極限では，このモデルは慣性項を含まない弾性体の亀裂破壊に対応するが，このときには亀裂が時間に比例して成長することが予想されるが，$\bar{l}$ が大きい場合にも，周囲長が時間に比例することは興味深い．これは，応力が最も集中している局所的な領域において，バネの振る舞いは穴全体の形状を感じていないことを示していると考えられる．また，図 2.3.20(b) から，$\bar{l}$ が小さくなるほど穴の成長に伴い形状の異方性は時間とともに増加していることが分かる．図 2.3.20(A) において，S が大きくなるほど C も増大していたのはこのためで，より大きく穴が成長するほどより異方的になったからと考えられる．一方，$\bar{l}$ が大きい場合には，それほど C は増大せず $C = 1$ に近い値のままである．ここでは示さないが穴の面積の成長を調べると，面積は時間に対して $S \propto t^2$ いう関係を示すわけではない．これは，コンパクトネス C の定義と図 2.3.20(b) の振る舞いから明らかである．

ある 1 つの核ができてそれが成長するとき，同じ面積を持つとすると図 2.3.19(a) のように楕円状である方が，マトリックス相の変形は小さい．言い換えると，粘弾性相分離において溶媒リッチ相が成長する際，高分子リッチ相の粘弾性特性が大きければ弾性エネルギーの増大を抑えるよう，溶媒リッチ相は非等方的になる．しかしながら，このような成長をする場合には極となる 2 箇所に応力が集中する．上述の通り $\bar{l}$ が小さい場合には，切断が決定論的になりバネがある長さまで伸びればほぼ必ず切断するようになるが，このとき，穴の成長において応力がある 1 点に集中するとその部分のバネが切断し，その応力を解放することによってその方向に成長が進行する．この振る舞いは，ゲルなどの弾性体における亀裂破壊の現象と類似した現象であると考えられる．亀裂破壊においては成長が進行する部分にかかる応力がある値を超えればその部分が破壊するというように模型化されることが多く，これは DSD においては $\bar{l}$ が小さい極限に対応する．一方 $\bar{l}$ が大きい場合には，バネの長さが変化しても切断する確率はあまり変わらないため，応力がある部分に集中してもその付近の

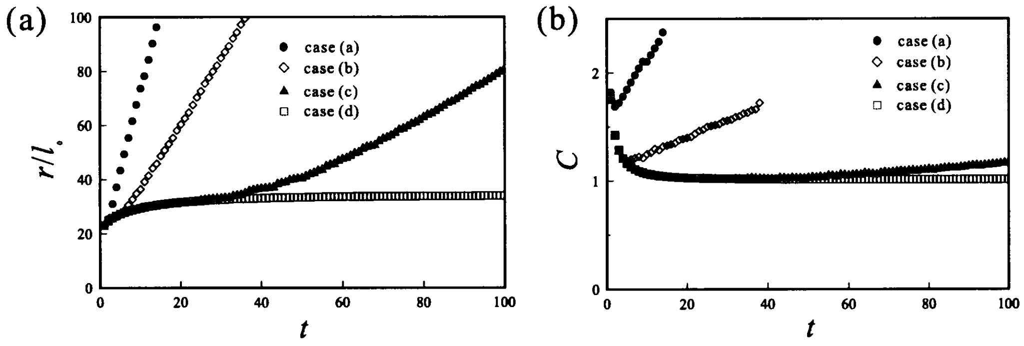

図 2.3.20: 1 つの穴の成長に対する (a) 周囲長 r と (b) コンパクトネス C の時間変化．case (a)$\bar{l} = 1.4l_0$，(b)$\bar{l} = 2.0l_0$，(c)$\bar{l} = 3.0l_0$，(d)$\bar{l} = 4.0l_0$．

バネが必ず切断して応力を解放する訳ではない．このとき，穴の異方的な形状は維持できず，穴の周囲のバネの伸びに不均一が生じるものの，マトリックス相の体積収縮によって穴の形状は丸くなる．図 2.3.19(d) を見ると $\bar{l}$ が大きい場合には，穴の形状は丸くなるが周囲のバネの伸びは異方的になると思われる．しかしながら，ここで示したものは τ が大きい極端な場合であり，τ がもっと小さくなると穴の成長において応力が局在していない部分も切断するようになる．そうすると，図 2.3.19(d) 下段に見られるような穴の周りの力の不均一性はなくなり，形状も力場も本質的に等方的になると考えられる．

ここでは図示しないが 1 つの穴の成長に関し，バネの伸張に関する緩和時間 τ_s を変えて数値シミュレーションを行った．τ や $\bar{l}$ を一定にして行った結果，穴の成長率は τ_s^{-1} に比例していたが，その大きさと形状の関係は τ_s によらないものであった．これは，1 つの穴の成長に関してはその特徴的時間 τ_s で規格化することができることを示している．バネの切断によって穴は成長するのであるから，その特徴的時間が τ ではなく τ_s に比例するということは不自然なようにも思われる．しかしながら逆に，$\bar{l}$ が小さい場合の亀裂破壊的な成長を考えてみると，バネはある長さまで伸ばされた場合に切断するので，穴の成長はバネの伸張に関する時間スケール τ_s で表されることも当然のことのように思われる．また，この DSD では切断に掛かる時間は τ ではなく数値シミュレーション上の時間刻み Δt であり，これは τ_s より十分小さい値を用いている．穴の異方的な成長は単なるバネの特徴的時間 τ によって表されるのではなく，あるバネが切れたことに対して周りのバネの長さが変化し切断確率がどのようになったかが重要であるために，バネの伸張時間 τ_s によって穴の成長速度は決定するものと考えられる．前にも述べたが，もし切断確率がバネの長さにあまり依らなければ，つまり $\bar{l}$ が十分大きければ，穴は等方的に成長していく．

切断確率のバネ長依存性を表すパラメータとして，$\bar{l}$ 以外に q を定義した．前に述べたように，$\bar{l}$ は 1 回の操作で切断する確率が $p(l) = 1/2$ となる長さで，q は初期長さ $l = l_0$ における切断確率の l に対する傾きに対応する．実際の数値シミュレーションでは，$l = \bar{l}$ まで伸ばされるバネはほとんどなく，異方性パラメータとしては，切断に関する特徴的時間 τ が $1/e$ になる長さとして導入した q の方が適当ではないかと思われるが，いくつかの数値シミュレーションの結果，q よりも $\bar{l}$ の方が異方性パラメータとしては適当なものであることが分かった．このことについて少し考察してみる．あるバネの長さが l になり，しばらく長さが変化しないとすると，そのバネが切断しない確率は，$p(l)^{t/\Delta t}$ となり時間とともに減少していく．つまり，時刻 t に切断している確率は，$1 - p(l)^{t/\Delta t}$ となる．バ

ネがそれほど伸ばされなければ，$p(l)^{t/\Delta t} \approx 1 - \frac{t}{\Delta t}\exp\left(-\frac{E-\kappa l^2/2}{\alpha T}\right)$ であるから，1 回の操作による切断確率 ($\sim \exp\left(-\frac{E-\kappa l^2/2}{\alpha T}\right)$) が e 倍になっても，$t/\Delta t$ 回の操作による切断確率は e 倍になるだけである．つまり，q は切断確率の $l = l_0$ 周りの変化量を表すが，これで記述できる切断確率の時間的な変化はわずかな変化に過ぎない．これに対し，バネが仮に $l = \bar{l}$ まで伸ばされたとすると，切断しない確率は $2^{-t/\Delta t}$ と時間とともに指数関数的に急速に減少していく．このことから，q よりも $\bar{l}$ の方が，どれほど長さ l のバネが生き残っていくかを表すためには適当なパラメータであることが分かる．もちろん，正確にドロップレットの形状の異方性を表すには $\bar{l}$ では不十分で，温度 T も関わってくるが，それは数値シミュレーションの結果分かるもので，相分離構造を制御するパラメータとして導入することは困難である．

2.3.7　弾性場を介した複数の穴の間の相関

このような非等方的な核形成は実際の粘弾性相分離などにおいても見ることができる．図 2.3.21 は，DSD 以外の系におけるそのような亀裂破壊的な相分離パターンである．図 2.3.21(a) は粗視化型数値シミュレーション (2.1 節) でずり応力を十分大きくした場合にできる相分離パターン (図 2.1.5 参照) で，(b) は分子量の大きい高分子溶液 (PS/DEM) を十分深く温度クエンチした場合の顕微鏡観察による相分離パターンである．DSD とは全く異なる系であるが，いずれの場合においてもこの非等方的な核の構造は，その成長においてマトリックス相の弾性変形を減らすよう，応力が集中した部分が選択的に壊れるようにしてできた構造であると考えられる．

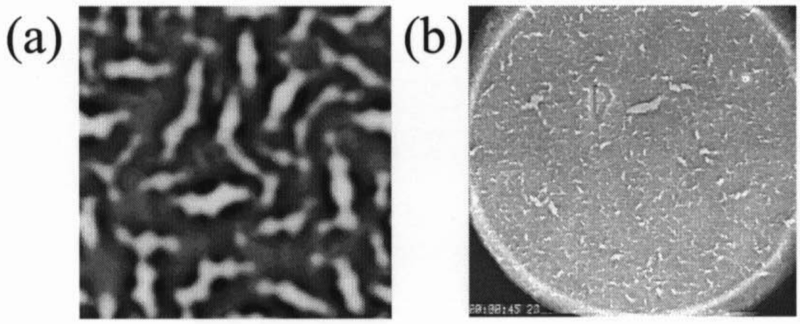

図 2.3.21: 異なる系における亀裂破壊的な相分離パターン (a) ずり応力が十分に大きい粗視化型数値シミュレーション (図 2.1.5)，(b) 十分深く温度クエンチした高分子溶液 (PS($M_w = 3.8 \times 10^6$)/DEM, $\Delta T = 4.2$K) の顕微鏡観察像．

ここまでは，1 つの穴の成長におけるマトリックス相の弾性場の影響について考えたが，その弾性場は複数個の穴の関係についても影響を及ぼすと考えている．図 2.3.22(a) は，図 2.3.3(a) の相分離パターンを改めて示したものであるが，よく相分離パターンを観察すると破線で囲った部分のように近接する大きさの似かよった穴が直線的に配置する傾向があることに気づく．図 2.3.22(b) は，そのときの溶媒リッチ相の様子を模式的に図示したものであるが，このように直線的にドロップレットが配置することで異なる配置の場合と比べ，高分子リッチ相の変形を抑えることができる．このことは，図 2.3.22(b) において破線で囲んだような領域を 1 つの穴とみなすと分かりやすい．この領域が成長するにあたって矢印方向にも高分子リッチ相は収縮するが，そのとき斜線で示した部分に強い応

力がかかり，その結果，図 2.3.19(a) のようにその部分の高分子リッチ相が亀裂破壊しながら異方的に相分離が進行していくと考えられる．

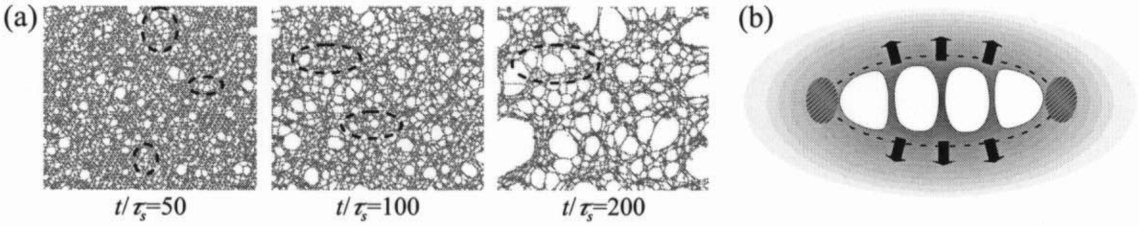

図 2.3.22: 粘弾性相分離のパターン形成における直線的に並ぶ溶媒リッチ相の分布の様子 (a) とその模式図 (b)．(a) の相分離構造は図 2.3.3(a) と同じ．

後期過程ではなく初期過程においても，核の位置に相関が生じるものと思われる．図 2.3.23 は，図 2.3.3(a) の相分離初期におけるバネの伸びを示したものである．この図で，長さが $l = l_0$ のバネの色は背景の灰色と同じであるため，バネが切断していない部分はほとんど構造は見えず，濃淡がある部分はバネが切れて核ができたところである．図 2.3.23 を見ると初めのうちはランダムに核が生成しているが，その後，数珠状に核ができる傾向があることが分かる．初期においては核はまだ小さいため，図 2.3.22 で示したような位置の相関は顕著ではないが，この場合もマトリックス相の弾性エネルギーを抑えるよう核生成・成長が起こるものと思われる．

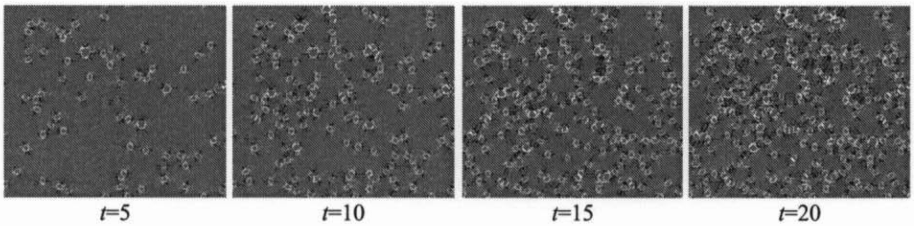

図 2.3.23: 相分離初期において形成した核の位置の関係．図 2.3.3(a) の初期のバネの伸びを図示した．

2.3.8　まとめ

本節では，動的に非対称な系の相分離初期における過渡的なゲル状態を，その長さに依存した確率で切れるバネを用いてモデル化し，粘弾性相分離のパターン発展についての数値シミュレーションを行った．その結果，高分子溶液系などで観測された粘弾性相分離のパターン発展の様子を非常によく再現することができた．

粘弾性相分離におけるネットワーク構造の形成は，初期にできる過渡的ゲルの体積収縮に伴う自発的な破壊によるものと考えることができる．つまり，ゲルの体積収縮により境界の存在を無視すれば，いずれかの場所が壊れなければならないが，その時の応力の集中の程度とゲルの破壊に対するもろさによって相分離構造は決定すると考えられ，通常の相分離ダイナミクスで重要になる界面張力の影響はほとんどない．相分離発展についても，通常の相分離で観測される自己相似性や動的スケーリング則は成り立たず，時間とともに相分離構造が多分散になることが分かった．

DSD による相分離構造は主に 2 つのパラメータによって記述されることが分かった．1 つめは最も相分離構造を特徴付けるもので，溶媒リッチ相の核生成頻度とそのドロップレットの成長による

もの (τ/τ_s) である．τ/τ_s が小さければ，個々のドロップレットが十分成長するより早く周囲に複数のドロップレットが生成するために，その結果できるネットワーク構造は均一で密である．反対に τ/τ_s が大きければ，周囲にドロップレットが生成するよりも個々のドロップレットは十分成長するために，ネットワーク構造は疎になり，また核生成時刻の違いを反映して相分離構造が多分散になる．

2つめのパラメータは，個々のドロップレットの形状を表すパラメータ $\bar{l}/l_0$ である．マトリックス(高分子リッチ)相が弾性的であるために，ドロップレットの成長においてマトリックス相の変形を減らすようドロップレットは等方的(円状)であるより，異方的(亀裂状)であった方が望ましい．$\bar{l}$ が小さい場合には，応力が集中した部分のバネが選択的に切断してドロップレットは異方的に成長する．これに対して，$\bar{l}$ が大きい場合には応力がある領域に集中しても，そこのバネが切断する確率も他の領域のバネが切断する確率も大きく違わず，そのため応力集中を分散させるよう，結果として等方的なドロップレットを形成することが分かった．τ も $\bar{l}$ もバネの切れやすさを表すパラメータであるが，τ は過渡的ゲルの粘弾性体としての自発的な応力緩和を表し，$\bar{l}$ は過渡的ゲルの弾性体としての強さ(脆さ)を表していると言うことができる．

1つのドロップレットの成長に関してだけではなく，マトリックス相の弾性的な振る舞いは複数のドロップレット間の関係にも影響を与えることが分かった．つまり，複数のドロップレットが成長するとき，その付近のマトリックス相の変形を減らすよう，ドロップレットは直線的に配列する傾向があり，これは相分離初期にも後期にも，違う形で現れている．

本研究では，相分離構造の定量的な解析はあまり行わなかった．これは，このモデルが消失するバネを扱うという特徴から，通常の相分離構造の解析手法を用いることが困難であるためであるが，今後は，DSD に適した解析手法を開発し粘弾性相分離現象の特徴を明らかにしたいと考えている．

前にも述べたようにこのモデルは，粘弾性相分離現象の相分離構造の様子をよく再現しているが，相分離ダイナミクスについてはあまり実験結果を再現していない．これは，このモデルでは摩擦係数 ζ の時間・濃度依存性を考慮せず一定にしたためであると考えられる．今後は，摩擦係数をより現実的なものを用いることにより相分離ダイナミクスの再現に努めたいと思っている．

本論文で掲載したシミュレーションデータは2次元系で行ったものである．既に3次元系でも DSD を用いた研究は着手しており，その相分離構造の一例を図 2.3.24 に示す．詳細な結果はまだ得られていないが，その発展の様子は本質的には2次元系と同じものであった．しかしながら，用いた格子系の違いによるものと考えられるが，2次元系より3次元系の方がバネは切れにくいことが分かった．つまり，あるバネが切れた場合にその周囲のバネの長さは3次元系の方が変化しくいことによると考えれられる．また，粗視化した場における解析とは異なり，3次元系における DSD の構造解析は極めて困難であるため，まだほとんど行っていない．今後は，2次元系における数値シミュレーションに加えて3次元系における詳細な研究を行っていきたい．

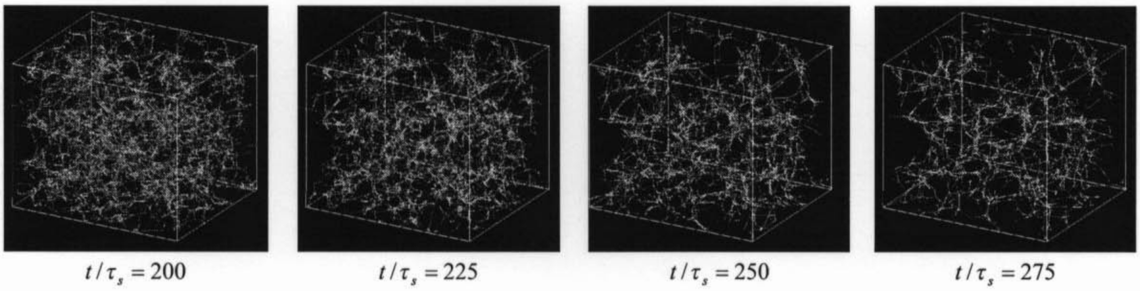

図 2.3.24: 3次元系 DSD による相分離構造の発展の様子．