

21. ドメイン構造のある系の動的性質

基研 小 貫 明

§ 1. 序 論

ラメラやミセルといったドメイン構造をもつ系は数多く知られている。その平衡論でも不明な点が多いためか、ダイナミックスの多くは未知の領域となっている。こういった系の動的な性質は特異であり、また、力学的応力に対しドメイン構造は容易に非線型な変形をする。

こういった問題意識をもって見たがポリマー系の問題は難かしくすぐに答えがでるものではない。§ 2では最も考え易く nontrivial な例をとりあげる。

§ 2. 相分離している液体のレオロジー

不可溶な水と油のような2種類の液体の混合物はその界面の存在によって特異な流体力学的性質をもっている。こういった体系は日常接するものであり、そのレオロジーの研究には古い歴史がある。Einstein は、剛体球の希薄溶液のマクロな粘性率 η_{eff} を次のように求めた。

$$\Delta \eta \equiv \eta_{\text{eff}} - \eta = \frac{5}{2} \phi \eta \quad , \quad (2.1)$$

ここで η は純溶液の粘性率、 ϕ は剛体球の体積分率である。G. I. Taylor は液滴が粘性率 η' の液体でできている場合 (エマルジョン) のマクロ粘性率を計算した。

$$\Delta \eta = \phi \frac{2.5 \eta' + \eta}{\eta' + \eta} \eta \quad . \quad (2.2)$$

この公式で $\eta' \rightarrow \infty$ とすると (2.1) がえられる。上の2つの公式は $\phi \ll 1$ でのみ使える。さらに Taylor の式の導出には液滴の微小変形が仮定されている。即ち、shear flow 中での shear stress ηS は、capillary force σ/R よりずっと小さくなくてはならない。

$$S \ll \sigma / \eta R \quad . \quad (2.3)$$

ここで S は shear rate, σ は surface tension, R は液滴の大きさである。濃度が大きい場合 ($\phi \sim 1$) と大変形の場合 ($S \gtrsim \sigma / \eta R$) については多くの未解決の問題が残されている。

ところで視点をかえて一見非常に特別にみえる系—臨界点近傍の溶液—を考えてみよう。このような系での臨界現象・核生成・スピノダル分解の実験的研究は近年精力的におこなわれて

きている。この系は臨界温度が室温 ($\sim 300^\circ\text{K}$) にできること光散乱が有力な手段になることのため、創意さえあれば安価で手軽な実験ができるのである。しかもこの系からの知見は決して特殊ではない。まず注意すべきは臨界点近くでは著しい critical slowing down がおこることである。なぜなら濃度ゆらぎの拡散係数 D は Einstein-Stokes の式

$$D = k_B T_C / 6\pi\eta\xi \quad (2.4)$$

で与えられるため、ゆらぎの減衰時間 τ_ξ は次のようになる。

$$\tau_\xi = \xi^2 / D = 6\pi\eta\xi^3 / k_B T_C \quad (2.5)$$

ξ は相関距離で濃度が臨界値をとる時は、 $\xi \propto |T - T_C|^{-\nu}$ ($\nu \cong 0.63$) である。従って $\tau_\xi \propto |T - T_C|^{-1.9}$ となる。相分離は数分、条件によっては数時間のオーダーでゆっくりと進行させることができる。このような不安定状態 ($T < T_C$) では液体は 2 相にわかれたドメインで構成される。

この状態で粘度を測定してみよう。図 1 のように torsional oscillating viscometer を考えると、シリンダーのまわりに厚さ $l = \sqrt{2\eta/\rho\omega}$ の penetration layer ができこの内で shear flow が存在する。ここで ρ は質量密度、 ω はシリンダーの振動角周波数である。臨界点近くでの surface tension σ は $k_B T / \xi^2 \propto (T_C - T)^{2\nu}$ のオーダーで極めて小さく、ドメインはもろく容易に粉砕されるのである。layer の内でのドメイン構造は、shear S , frequency ω , $T_C - T$, volume fraction ϕ で決定されると期待される。ただし layer の外ではマクロな流れがなくじわじわとドメインは成長していくのである。系全体が重力効果によってマクロに分離し始めない限り、layer の内のドメイン構造は時間にほとんど依存しないと考えている。 $T > T_C$ の一相領域での粘度についてはごく弱い logarithmic な異常性 ($\propto \log \xi$) が知られており、数多くの実験がある。しかし 2 相が存在する場合の意識的な測定はないようである。

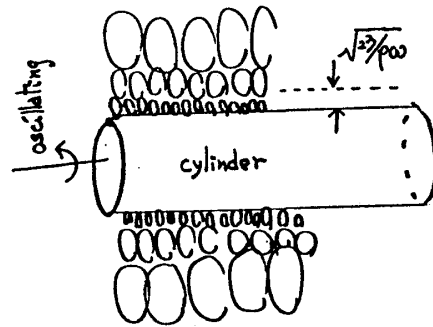


図 1

(i) Weak Shear and Low Reynolds Number Case

ほとんど定常的 ($S \gg \omega$) で weak shear ($S\tau_\xi < 1$) の場合についてマクロな粘性率がどうなるか考えてみよう。layer の内ではドメインは連続的に生成し破れていく。その time scale は $1/S$ である。しかし破れ (breakup) た後に発生する細かな速度場の変動は $\rho R^2 / \eta$ の order の

研究会報告

速い time scale で散逸し熱に転化していく。ここで R はドメインの大きさで、2つの time scales の比はいわゆる (ひとつのドメインに対する) レイノルズ数となる。

$$R_e = (\rho R^2 / \eta) S < 1 \quad (2.6)$$

この条件下, $R_e < 1$, ではドメインのための余分の熱散逸は次のようになる。

$$(\Delta \eta) S^2 = (\phi \sigma / R) S \quad (2.7)$$

ここで ϕ は volume fraction で, $\phi \sigma / R$ は interface energy density である。外からのトルクでドメインがひき伸ばされ表面積がふえていき, breakup で与えられた表面エネルギーが熱となる。この式によって excess viscosity $\Delta \eta = \eta_{\text{eff}} - \eta$ が評価される。さらにドメインの大きさ R は, shear stress ηS と capillary force σ / R のつりあいで決まるので,

$$R \sim \sigma / \eta S \quad (2.8)$$

かくして (2.7) と (2.8) より

$$\Delta \eta / \eta \sim \phi \quad (2.9)$$

η はドメインのない時, つまり one-phase region での粘度である。従って $\Delta \eta / \eta$ は ϕ のみに依存し液体の種類によらないいわゆる universal number となるわけである。critical quench では $\phi = \frac{1}{2}$ であるので, 粘度はドメインがあることによってない場合に比して 100% 程度増加する。 σ が小さいのでドメインは粘度計によって非線型な変形をうけるのであるが, 表面エネルギー密度 σ / R はこの領域では $T_c - T$ によらない。

(ii) Strong Shear Case

ここで S を増加していくと, S が $1/\tau_\xi$ のオーダーとなり (2.8) より R は相関距離 ξ のオーダーに近づく。この時実はドメイン構造の異方性がだんだん強まっていく。 $S\tau_\xi > 1$ では熱的ゆらぎそのものの大変化がおこる。この事情は $T > T_c$ でも同じであるが, $T < T_c$ ではドメインの存在のため長波長のゆらぎの強度がずっと大きい。光散乱による研究が期待されるところである。そしてマクロな粘度については強い非ニュートン性が予言できる。

$$\Delta \eta / \eta \sim \phi (S\tau_\xi)^{-p} \quad (2.10)$$

ここで $p \cong 4/3 \nu \sim 2$ である。このような strong shear 条件は容易に実現できる。

(iii) High Reynolds Number Case

反対に R が大きくなると $R_e > 1$ が実現される。この条件は次のようにも書ける。

$$S < \rho \sigma^2 / \eta^3 \quad (2.11)$$

臨界点より離れた系では σ は大きく $R_e > 1$ となり易い。この時は、ドメインの大きさは

$$R \sim (\sigma / \rho S^2)^{1/3} \quad (2.12)$$

となり、トルクの増加は大きい。

$$\Delta\eta/\eta \sim (\rho \sigma^2 / \eta^3 S)^{1/3} > 1 \quad (2.13)$$

一方 T_c より離れた系(もしくは重力効果のきかない特別な溶液 isopycnic fluids)での spinodal 分解を考えると、 $R \sim (\sigma/\rho)^{1/3} t^{2/3}$ の成長則がごく長時間後に推論される(古川)。これは(2.12)と同じ picture に基づいている。古川氏はこの領域を turbulent regime とあえて呼んでいる。しかしひとつひとつのドメインの内が乱流になっているとは仲々考えにくく言い過ぎの感がある。この領域では R は大きすぎて光散乱は有効でなく、むしろ粘性率の増加(2.13)の測定が有力な実験となるのではなかろうか。

まとめ

以上のような予言の実験的検証には何ら技術困難はなさそうである。その他のより複雑な系、マイクロエマルジョン・液晶ではどうなるか? いろいろ考えられそうである。特殊な現象という見方もあろうが、私としてはより重要な高分子系の非線型レオロジーの研究に結びつけていきたいと考えているのである。

§ 3. ミクロ相分離したブロックポリマー系のレオロジー

ブロックポリマーとは、2種類のA, Bポリマーを化学的に結合しA-Bポリマーとしたものである。AとBの間にわずかでも反撥力があると、多様なドメイン構造が形成される。こういったドメイン状態での系の力学的特性は特異なものであり、工学的にも重要である。液晶やマイクロエマルジョン系でもラメラなどのドメイン状態が知られておりそのダイナミックスは未知の領域にある。

ここでは解析の第一歩としてブロックポリマー系のラメラ状態を考えてみよう。複素シェアモジュラス $G^*(\omega)$ は低周波数 ω に対し次のようにふるまうのである。

$$G^*(\omega) \sim (i\omega)^{1-\alpha} \quad (3.1)$$

ここで $G^*(\omega)$ は stress-stress 相関で書き表わせる。

$$G^*(\omega) = i\omega \int dt e^{-i\omega t} G(t) \quad , \quad (3.2)$$

$$G(t) = \text{const.} \langle \Pi_{xy}(t) \Pi_{xy}(0) \rangle \quad , \quad (3.3)$$

ここで $\Pi_{xy}(t)$ は (total) shear stress である。(3.1)式は $G(t)$ が長時間後に次のようなロングテイルをもつことを示している。

$$G(t) \sim t^{-\alpha} \quad . \quad (3.4)$$

実験的には $\alpha = 0.2 \sim 0.6$ である。このふるまいはラメラ状態が固体と液体の中間的特性をもつことを意味している。(固体では $\alpha = 0$, 液体では $\alpha = 1$)。

(3.4)の原因として次の点を講演では強調した。A-Bの結合点はA-B interface 平面から出られない。このことは、A-Bポリマーが chain 方向に運動することをむずかしくしている。つまりいわゆるレプテーション運動が制限される。シエアによる chain のゆがみの relaxation は個々の chain の独立な relaxation では進行しない。もっと集団的な relaxation を考えねばならないと思われる。

以上まったく不十分な考察ではあるが、問題の困難性をもって許していただきたいと思う。