

## 1. ラメラ相に急冷した高分子ブロック共重合体のレオロジー

九大 理 川崎恭治

基研 小貫 明

高分子ブロック共重合体 (diblocks と略) はそのマイクロ相分離温度  $T_c$  以下に急冷した時、特異な粘弾性を示す事がこれまでいくつかの実験で指摘されていた。これについては最近 Bates を中心とするグループによって詳細に研究され色々な事がわかってきた。(1) 今複素剛性率を  $G(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$  とかくと、普通の粘弾性では  $\omega$  が小さいとき  $G'(\omega) \propto \omega^2$ ,  $G'' \propto \omega$  の様にふるまう。所が  $T_c$  以下に急冷した系については  $G'(\omega) \sim G''(\omega) \propto \omega^{1/2}$  のような異常な振舞をみせる。同様な振舞はゾルーゲル転移点にある高分子ネットワークでも見出されそれについては一応の解釈がなされている。(2) 一方、急冷した diblocks にシアをかけてラメラ面をそろえると、この異常な振舞いは消える。この事からこの異常性は急冷直後のラメラ相の乱れが長時間凍りついている事によるものであることがわかる。しかし、ゾルーゲル転移と異なり、これまでこの異常性を説明できる理論は存在しなかった。以下で我々は凍りついた乱れを含むラメラ相を仮定すれば、複素剛性率の異常が自然に理解される事を示す。(3) ここで大事な事は、高分子系であるので熱的ゆらぎの効果はとるに足らぬ程小さく、重要なゆらぎは凍りついた乱れに起因することである。そこで今局所的に揃ったラメラ相の一部分を考える。ラメラの局所的平衡位置からの微小変位の場合を  $u(\mathbf{r})$  とかくと、その自由エネルギー密度は

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}B(\nabla_{\parallel}u)^2 + \frac{K}{2}(\nabla_{\perp}^2u)^2 \quad (1)$$

ここで  $\nabla_{\parallel}, \nabla_{\perp}$  は夫々ラメラ面に垂直方向及び面内のグラジエントで  $B$  と  $K$  はラメラの変形の弾性定数である。ラメラの間隔は  $\lambda \equiv (K/B)^{1/2}$  で与えられる。次に (1) の第 2 項が無視できる場合の  $u(\mathbf{r})$  のストレステンソルへの寄与は、対称性から  $B(\nabla_{\parallel}u)n(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$  となる。ここで  $n(\mathbf{r})$  は局所的ラメラ相の垂直方向の単位ベクトルを表す。したがって空間に固定した座標系  $(x, y, z)$  でみたシアストレスは

$$\sigma_{xy}(\mathbf{r}) = Bn_x(\mathbf{r})n_y(\mathbf{r})\nabla_{\parallel}u(\mathbf{r}) \quad (2)$$

とかける。これを用いて複素粘性係数  $\Delta\eta(\omega)$  は次のようにかける。

$$\Delta\eta(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int d\mathbf{r} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \sigma_{xy}(\mathbf{r}, t) \sigma_{yy}(0, 0) \rangle \quad (3)$$

ここで平均は可能な凍りついた乱れ (ここでは  $n(\mathbf{r})$ ) についての平均と  $n(\mathbf{r})$  を固定した時の熱的ゆらぎ  $u(\mathbf{r})$  についての平均の両方を意味する。以下この両者を decouple する近似を採用する:

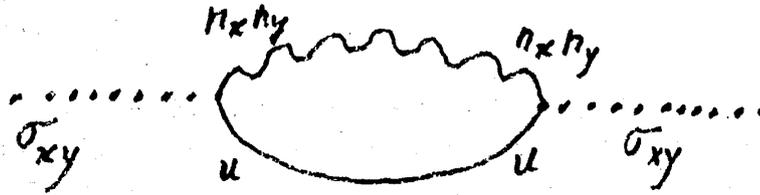
$$\langle \sigma_{xy}(\mathbf{r}, t) \sigma_{xy}(0, 0) \rangle \cong B^2 \langle n_x(\mathbf{r})n_y(\mathbf{r})n_x(0)n_y(0) \rangle \langle [\nabla_{\parallel}u(\mathbf{r}, t)][\nabla_{\parallel}u(0, 0)] \rangle \quad (4)$$

実際には、右辺の前の因子は、 $n(\mathbf{r})$  が互に揃っている領域においてのみ寄与をもつのでその領域では後の因子は完全に揃ったラメラ相について計算すればよいと云うことになる。かくして (3) 式は

$$\Delta\eta(\omega) \cong \frac{B^2}{k_B T} \int_{\mathbf{k}} \varphi(\mathbf{k}) \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle [\nabla_{\parallel}u(\mathbf{r}, t)][\nabla_{\parallel}u(0, 0)] \rangle \quad (5)$$

$$\varphi(\mathbf{k}) \equiv \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle n_x(\mathbf{r})n_y(\mathbf{r})n_x(0)n_y(0) \rangle \quad (6)$$

となる。下の図をみよ。



所で  $u$  のゆらぎの相関を求めるために  $u$  のフーリエ成分  $u_{\mathbf{k}}$  に対して次の方程式を仮定する。

$$\frac{d^2}{dt^2} u_{\mathbf{k}}(t) = -\frac{B}{\rho} \hat{k}_{\perp}^2 (k_{\parallel}^2 + \lambda^2 k_{\perp}^4) u_{\mathbf{k}}(t) - \frac{\eta_0}{\rho} k^2 \frac{d}{dt} u_{\mathbf{k}}(t) \quad (7)$$

ここで  $\rho$  は密度、 $\eta_0$  はラメラ構造がない時の粘性係数である。又  $\hat{k}_{\perp} = k_{\perp}/k$ 。右辺第1項はラメラ相の第2音波を表し、第2項は粘性による減衰を表す。又  $u_{\mathbf{k}}$  の同時刻相関は(1)から

$$\langle |u_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{B} \frac{1}{k_{\parallel}^2 + \lambda^2 k_{\perp}^4} \quad (8)$$

で与えられる。これらを用いて次の結果を得る：

$$\Delta\eta(\omega) = B \int_{\mathbf{k}} \varphi(\mathbf{k}) \tilde{C}_{\mathbf{k}}(\omega) \frac{k_{\parallel}^2}{k_{\parallel}^2 + \lambda^2 k_{\perp}^4} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{\mathbf{k}}(\omega) &\equiv \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle u_{\mathbf{k}}(t) u_{\mathbf{k}}^*(0) \rangle / \langle |u_{\mathbf{k}}|^2 \rangle \\ &= [i\omega + B \hat{k}_{\perp}^2 \frac{k_{\parallel}^2 + \lambda^2 k_{\perp}^4}{i\rho\omega + \eta_0 k^2}]^{-1} \end{aligned} \quad (10)$$

(9) の  $k$  積分は次の2つの部分に分けられる。

- (1) 過減衰第2音波の寄与  $\Delta\eta^>(\omega)$ 。ここで  $k > \sqrt{\rho|\omega|/\eta_0}$
  - (2) 過少減衰第2音波の寄与  $\Delta\eta^<(\omega)$ 。ここで  $k < \sqrt{\rho|\omega|/\eta_0}$
- $|\omega| < \omega_c \equiv B/\eta_0$  の場合  $\Delta\eta^>(\omega)$  は近似的に次のようになる。

$$\frac{\Delta\eta^>(\omega)}{\eta_0} \simeq \frac{\pi}{2} \int_{\mathbf{k}}^> \frac{\varphi(\mathbf{k})}{[\lambda k + (i\frac{\omega}{\omega_c} + \lambda^2 k^2)^{1/2}]} \quad (11)$$

所でラメラ相の乱れを特徴づける長さが  $l_D \gg \lambda$  であれば  $\varphi(\mathbf{k})$  は  $k \leq l_D^{-1}$  でのみ寄与をもつから(11)は更に簡単化できる。特に条件

$$l_D > \left(\frac{\omega_c}{|\omega|}\right)^{1/2} \lambda \quad (12)$$

がみたされるなら

$$\frac{\Delta\eta^>(\omega)}{\eta_0} \simeq \frac{\pi}{2} \left(\frac{\omega_c}{i\omega}\right)^{1/2} \int_{\mathbf{k}}^> \varphi(\mathbf{k}) \quad (13)$$

となる。更に (13) の積分の下限  $\sqrt{\rho|\omega|/\eta_0}$  が  $l_D^{-1}$  にくらべて充分小さいなら (この条件は  $l_D/\lambda N^3 \ll 1$  となる。以下をみよ。この積分は  $\mathbf{k}$  のすべての値にひろげる事ができて

$$\int_{\mathbf{k}}^> \varphi(\mathbf{k}) \simeq \langle n_x^2 n_y^2 \rangle = \frac{1}{12} \quad (14)$$

したがって

$$\frac{\Delta\eta^>(\omega)}{\eta_0} \simeq \frac{\pi}{24} \left(\frac{\omega_c}{i\omega}\right)^{1/2} \quad \text{for } \lambda N^3 \gg l_D > \lambda \left(\frac{\omega_c}{|\omega|}\right)^{1/2} \gg \lambda \quad (15)$$

ここで  $N$  は高分子の重合度をあらわす。又 (2) で  $K$  を含む項を無視した事を正当化するためには結局  $\lambda^2 \rho \omega_c / \eta_0 \ll 1$  であればよいことがわかる。 $\Delta\eta^<(\omega)$  を評価するには関数  $\varphi(\mathbf{k})$  についてのより詳しい情報が必要である。しかし小さい  $|\omega|$  で  $\Delta\eta^<(\omega) \propto |\omega|^{-1/2}$  を仮定すれば  $\Delta\eta^</\Delta\eta^> \sim N^{-3} l_D / \lambda$  となり (15) が成り立つ条件の下では  $\Delta\eta^<$  も又無視できる。(15) がここで得られた主な結果である。複素剛性率  $G(\omega) = i\omega\eta(\omega)$  への (15) の寄与は  $\Delta G(\omega) \simeq \frac{\pi}{24} (i\omega\omega_c)^{1/2} \eta_0$ 。したがって

$$\Delta G'(\omega) \approx \Delta G''(\omega) \approx \frac{\pi}{24\sqrt{2}} (B\eta_0\omega)^{1/2} \quad (16)$$

高分子系の特徴は色々な物理量が顕著な  $N$  依存性をもつことである： $\eta_0 \propto N^{10/3}$ ,  $\lambda \propto N^{2/3}$ ,  $\omega_c \propto N^{-4}$  等々。特に Bates 等の実験で用いられた PEP-PEE-5 と称される diblocks については中性子散乱関数のデータもあり、<sup>(1)</sup>色々工夫して (15), (16) 等を数値的に評価することができる。<sup>(3)</sup>その結果、 $\omega_c \approx 100 \text{ sec}^{-1}$  となり、 $\Delta\eta^>(\omega)$  が  $\eta_0$  と等しくなる  $\Delta\eta^>(\omega_X) = \eta_0$  できまるクロスオーバーの振動数  $\omega_X$  は大約

$$\omega_X = \left(\frac{\pi}{24}\right)^2 \omega_c \sim 1 \text{ sec}^{-1} \quad (17)$$

と求められる。これは Bates 等のデータと大体一致している。

我々の結果 (15), (16) は任意パラメータを含まない、即ちここに出てくる  $\omega_c, \eta_0$  等は実験的に決め得るのでこれらの式のより精密な実験的検証が切に望まれる。終わりにこの研究の実験的側面について御教示いただいた F. Bates 氏、橋本竹治氏に感謝したい。

#### 文献

- (1) F. S. Bates, *Macromolecules* **17** (1984) 2607; J. H. Rosedale and F. S. Bates, preprint  
F. S. Bates, J. H. Rosedale and G. H. Fredrickson, preprint.
- (2) W. Hess, T. A. Vilgis and H. H. Winter, *Macromolecules* **21** (1988) 2536.
- (3) K. Kawasaki and A. Onuki, 投稿中