

## Dynamic Correlation in Viscoelastic Systems

京大理 小貫 明

## §1 はじめに

最近においてはガラス転移点近くの流体やからみあった高分子系の研究が盛んである。このような体系では複雑な内部自由度の極めて遅い緩和によって粘性が大変大きくなる。この小論では次のような疑問について考えてみる。以下の考察は全く準備的なものである。

＜このような場合大きな粘性のため粒子の運動は強く抑えられているが、2成分系では抑制は各々の成分に対しどのように働くか？ 2成分の形状・大きさに非対称性があれば一方はより動き易く他方はより動きにくいのではないか？＞

この問題意識はとくにからみあった高分子溶液や高分子ゲルの研究を通じてえられた。<sup>1),2)</sup> 高分子はからみあった網目 (network) を構成しており変形に対して大きなストレス  $\vec{\sigma}_{\text{net}}$  を発生させる。一方溶媒である低分子は網目によって抗力を受けるが比較的自由に動く。

そこでストレスの不均衡 (imbalance) ( $\nabla \cdot \vec{\sigma}_{\text{net}} \neq 0$ ) があると、力  $\mathbf{F}_{\text{net}} = \nabla \cdot \vec{\sigma}_{\text{net}}$  は専ら高分子に作用することになる。最近の知見によれば、力  $\mathbf{F}_{\text{net}}$  は高分子と低分子の間の相対速度  $v_p - v_s$ 、つまり拡散を生じさせる。このような効果は非常に一般的に粘性の大きな2成分系にその存在が期待される。例としては、(1) からみあった高分子溶液 (solution)・高分子混合系 (blend) (2) ゾル-ゲル転移点近くの高分子溶液 (3) dense microemulsions (4) ガラス転移点近くの2成分溶液などが考えられる。

## §2 &lt; Stress Division &gt; について

2成分の密度を  $\rho_1, \rho_2$ 、速度を  $v_1, v_2$  とすると、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i = -\nabla \cdot (\rho_i v_i) , \quad i = 1, 2 \quad (1)$$

運動方程式を次のように書く。

$$\rho_1 \left( \frac{\partial}{\partial t} v_1 + v_1 \cdot \nabla v_1 \right) = -\rho_1 \nabla \cdot \mu_1 - \gamma(v_1 - v_2) + \mathbf{F}_{\text{net}}^{(1)} \quad (2)$$

$$\rho_2 \left( \frac{\partial}{\partial t} v_2 + v_2 \cdot \nabla v_2 \right) = -\rho_2 \nabla \cdot \mu_2 - \gamma(v_2 - v_1) + F_{\text{net}}^{(2)} \quad (3)$$

ここで  $\mu_1, \mu_2$  は各成分の chemical ポテンシャルである。遅い運動のみ考えるので温度の不均一は無視できる程小さいとする。右辺第2項 ( $\propto \gamma$ ) は2成分の相対運動によって生ずる相互摩擦を表している。最後の  $F_{\text{net}}^{(1)}$  と  $F_{\text{net}}^{(2)}$  は network stress  $\vec{\sigma}_{\text{net}}$  によって発生する。従って、

$$F_{\text{net}}^{(1)} + F_{\text{net}}^{(2)} = \nabla \cdot \vec{\sigma}_{\text{net}} \quad (4)$$

しかし  $F_{\text{net}}^{(1)}$  と  $F_{\text{net}}^{(2)}$  を各々決めるのは難しい。どのように「stress division」がおこるのであろうか？ いくつかの場合を考えてみる。

(1) trivial case :

$$F_{\text{net}}^{(i)} = \frac{\rho_i}{\rho} \nabla \cdot \vec{\sigma}_{\text{net}} \quad , \quad i = 1, 2 \quad (5)$$

ここで  $\rho = \rho_1 + \rho_2$  は全密度を表す。もしも2成分分子がほとんど物理的に区別できないのなら上の場合は成立するであろう。

(2) extreme case (gel limit) :

$$F_{\text{net}}^{(1)} = \nabla \cdot \vec{\sigma}_{\text{net}} \quad , \quad F_{\text{net}}^{(2)} = 0 \quad (6)$$

この場合には network stress は第1成分のみに作用する。前述した高分子溶液やゲルでは (6) が成立していることがわかってきた。私は dense microemulsions と呼ばれる体系でも (6) が成立していると考え<sup>3)</sup>。この系では界面活性の分子 (surfactant) で覆われた水の球 (直径 ~ 数 10Å) が密に油の中に存在する。水球の体積分率がある臨界値  $\phi_c$  になると、水球の間のパーコーレーションが達成され電気伝導率の急激な増加がおこる。同時に粘性率  $\eta$  の増大もおこる。明らかに増大するストレスは短距離引力によって aggregate したクラスターの間の力から生じている。このため network stress は水球にのみ作用し油分子には直接作用しないであろう。

(3) Intermediate case :

長さの異なる2つの高分子混合物を考える。次のような簡単な stress division が最近提案されている。<sup>1)</sup>

$$\mathbf{F}_i = \alpha_i \nabla \cdot \vec{\sigma}_{\text{net}} \quad (7)$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv \rho \left( \frac{1}{\rho_1} \alpha_1 - \frac{1}{\rho_2} \alpha_2 \right) \\ &= (N_1 - N_2) / (\phi_1 N_1 + \phi_2 N_2) \end{aligned} \quad (9)$$

ここで  $N_1, N_2$  は高分子長であり、 $\phi_1, \phi_2$  は体積分率である。長さが同じ ( $N_1 = N_2$ ) なら trivial case になる。

次に stress-diffusion coupling を考えてみる。

(2) と (3) をそれぞれ  $\rho_1$  と  $\rho_2$  で割って差し引くと

$$-\nabla(\mu_1 - \mu_2) - \gamma \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) (v_1 - v_2) + \frac{1}{\rho_1} \mathbf{F}_{\text{net}}^{(1)} - \frac{1}{\rho_2} \mathbf{F}_{\text{net}}^{(2)} \cong 0 \quad (10)$$

ここで (2) と (3) の右辺はゆっくりした運動に対しほとんど 0 である。このことより  $v_1 - v_2$  は  $-\nabla(\mu_1 - \mu_2)$  によって駆動された部分と stress division の非対称部分 ((10) の最近の2項) より発生する。extreme case と intermediate case では

$$v_1 - v_2 = \text{const.} [\nabla(\mu_1 - \mu_2) + \text{const.} \nabla \cdot \vec{\sigma}_{\text{net}}] \quad (11)$$

即ち、stress imbalance があると拡散が生ずる。

平衡のまわりでは上の機構は  $\rho_1, \rho_2$  の時間相関関数に大きな効果を及ぼす。即ち、速度の transverse part  $v$  の緩和、即ちいわゆる dynamic modulus  $G^*(\omega)$  が密度相関関数の長時間ふるまいを決定する。この効果は非常に一般的である。例えば例 (2) の sol-gel 転移点の溶液では次のような理論的結論が導ける。

$$S(q, t) \sim t^{-n} \quad , \quad n \sim 0.4 \quad (12)$$

実験ではこのふるまいが時間について実に5桁の領域で見い出されている。<sup>4), 5)</sup>

### §3 まとめ

その他いろいろの疑問が湧いてくる。考察は未だ不十分だがはじめに掲げた疑問が意味のあるものであることは示せたと思う。

#### 文献)

- 1) M. Doi and A. Onuki, J. de Phys. II **2** (1992) 1631.
- 2) A. Onuki, in “Phase Transition in Polymer Gels”, edited by K. Dušek (Springer, 1993).
- 3) E.Y. Sheu, S.H. Chen, J.S. Hwang and J.C. Sung, Phys. Rev. A **39** (1989) 5867.
- 4) J.E. Martin and J.P. Wilcoxon, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 373.
- 5) M. Adam et al., Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 706.