

2 成分粘弾性流体の相分離

名古屋大学・工学部・谷口貴志、京都大学・理学部・小貫 明

【諸言】

近年、高分子溶液系や高分子混合系の相分離で低分子二成分流体系の相分離とは全く違った相分離現象が起こることが観測された[1]. この実験では、高分子溶液を Flory-Huggins の自由エネルギーを対応させて考えた場合の 2 相共存領域内の不安定領域へ急冷したことになるにも関わらず、初期過程において、不安定モードの増大が著しく遅い即ち不安定化するのに非常に長い時間を要する frozen state が観測された. また、後期の相分離過程も通常の（表面張力によって支配される）動的過程と著しく異なり、高分子相の（弾性体）ネットワークが形成され、ドメインの成長指数も低分子二成分流体系のものに比べ著しく小さいなど、驚くべき動的性質が観測された. この特異な相分離過程は低分子系にはない高分子系の固有の特徴である”からみ合い”に由来する粘弾性効果が相分離した二相の中の方に著しく影響を及ぼす（すなわち動的非対称性が存在する）ためであると考えられている. この興味深い相分離現象を理解するために、本研究を行なった.

【Model】

この現象では、高分子同士のからみ合いとその緩和過程が本質的な役割を演じると考え、そのような高分子同士のからみ合いを記述する場合の変数として W_{ij} を導入した[2]. この W_{ij} は高分子のからみ合い点間の構造の歪みを表すテンソルと考えてもよい（レオロジーの用語では Finger テンソルに相当する）. この W_{ij} と高分子の局所体積分率 ϕ を使って、この系を記述する自由エネルギー汎関数 $F[\phi, W]$ は $F = \int dr \left[\frac{1}{2} C(\phi) (\nabla \phi)^2 + f(\phi) + f_{el}(\phi, W) \right]$ と書ける. ここで、 $f(\phi)$ は $f(\phi) = (k_B T / v_0) \left[\frac{1}{N} \phi \log \phi + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \phi^2 + \frac{1}{6} \phi^3 \right]$ であり、 f_{el} は高分子のからみ合いによってできる一時的な高分子網目の歪みに由来する弾性エネルギーで、せん断弾性率 $G(\phi)$ と体積弾性率 $\lambda(\phi)$ を使って $f_{el}(\phi, W) = \frac{1}{4} G(\phi) Q_1(W) + \frac{1}{8} \lambda(\phi) Q_2(W)$ ($Q_1(W) \equiv \frac{1}{2} \text{Tr}(\delta W - \delta_{ij}(\text{Tr} \delta W))$, $Q_2(W) \equiv \frac{1}{2} (\text{Tr} \delta W)^2$) と書ける. ダイナミクスを支配する方程式は、高分子の絡み合いによってできる一時的な高分子網目の歪みによって生じるストレスと高分子の拡散がカップルした二流体モデルによって記述することが出来る. 高分子と溶媒の速度をそれぞれ $\mathbf{v}_p$, $\mathbf{v}_s$ とし、それらの体積分率平均を $\mathbf{v}$ とする. 高分子の体積分率 ϕ が $\phi \ll 1$ 場合には、 $\mathbf{v}_p$ は体積分率の揺らぎに由来する応力 Π^ϕ と一時的に絡み合った高分子に由来する弾性応力 Π^{el} を使って $\mathbf{v}_p = \mathbf{v} + D_1 [-\nabla \cdot \Pi^\phi - \nabla \cdot \Pi^{el}] / \phi^2$ と書ける (D_1 はモノマー 1 個の拡散係数). ϕ に対する方程式は、連続の方程式より決まり

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{v} \phi) + D_1 \nabla \cdot \left[\frac{1}{\phi} (\nabla \cdot \Pi^\phi + \nabla \cdot \Pi^{el}) \right]. \quad (1)$$

である. 速度場 $\mathbf{v}$ に対する運動方程式は二流体方程式とストークス近似を用いて

$$\eta_s \Delta \mathbf{v} = \nabla p + \nabla \cdot \Pi^\phi + \nabla \cdot \Pi^{el} \quad (2)$$

と書ける. Finger テンソル W_{ij} に対する方程式は次の Maxwell 型の方程式で与えられる.

$$\partial W_{ij} / \partial t + (\mathbf{v}_p \cdot \nabla) W_{ij} = \frac{\partial v_{pi}}{\partial x_k} W_{kj} + W_{ik} \frac{\partial v_{pj}}{\partial x_k} - \Gamma_{ijkl} \frac{\delta F}{\delta W_{kl}} \quad (3)$$

ここで、 Γ_{ijkl} は緩和係数であり $\Gamma_{ijkl} = \Gamma_1(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{d}\delta_{kl}\delta_{ij})/2 + \Gamma_2\delta_{kl}\delta_{ij}/d^2$ と仮定している。 W_{ij} の緩和は高分子のレプテーション運動によるものであるとすると、その特徴的緩和時間 τ は $\tau \sim 1/\Gamma \sim \tau_b(N_e/N)^\alpha = N^\alpha \phi^{\frac{\alpha-3\nu}{3\nu-1}}$ である (α の実験値は 3.4, レプテーション理論では 3 であり、 ν は $\nu = 1/2$ 、よって $\tau \sim \phi^3$)。

【結果】

上述の運動方程式 (1), (2), (3) を用いて一様混合相から二相領域にクエンチした後の相分離ダイナミクスのシミュレーション (高分子の体積分率 30%) を行なった。図 1 にこのモデルを用いて行なった粘弾性相分離のパターンの典型的時間発展を示す。比較のため、からみ合い効果の全くない場合 (低分子混合系に対応する) のシミュレーションの結果も合わせて示している。図から分かるように高分子のからみ合いの効果が全くない場合 (図下段) で

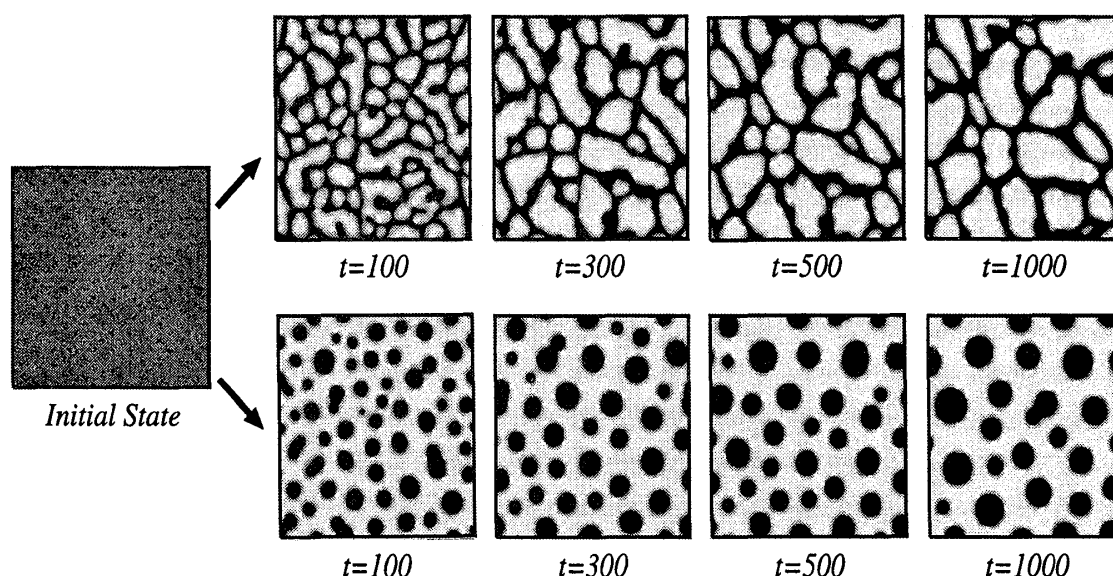


図 1: 同じ初期条件を使った粘弾性相分離 (上) と二成分流体 (下、各相において粘度が等しい) の相分離。黒い領域が高分子 rich 相。粘弾性相分離において高分子相のネットワークが長時間安定に存在している。

は高分子 rich 相はすぐに円形ドメインを形成し、合体と拡散によって成長していく。これは界面エネルギー駆動型の粗大化ダイナミクスである。一方、二成分粘弾性相分離では体積分率が小さいにも関わらず高分子 rich 相がネットワークを形成して、それが非常に長い時間安定に存在していることが分かる。この高分子 rich 相のネットワークは実験 [1] で観測されているものに対応する。このドメインの成長の Slowing down は界面の表面張力によって生じる高分子の流れが高分子同士の絡み合いを引き起こし、それが表面張力の効果をキャンセルしてしまうことによるものである [2]。

【参考文献】

- [1] H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3158 (1993).
- [2] T. Taniguchi and A. Onuki *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4910 (1996) .