

架橋がある高分子ブレンドの初期過程相分離過程の理論

山口大学教育学部 古川浩

初めに: 相分離の典型的な基礎方程式であるカーン・ヒリヤード方程式

$$\frac{d}{dt}\psi(\mathbf{r}, t) = \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \psi(\mathbf{r}, t)} \quad (1)$$

は通常不規則な初期条件によって解かれる。この不規則な初期条件は主として熱揺らぎが原因となる。しかし、もし不連続な揺らぎの種があるとすれば、その揺らぎが引き起こす相分離パターンはいわゆるスピノーダル領域では同心円（あるいは球）となる。これは線形解析によって簡単に示せる。普通の実験条件では無数の同心球が互いに干渉し合って不規則な相分離パターンを作り出している。この制御困難なミクロの熱揺らぎは巨視的な現象ではほとんど重要な役割を演じない。そのかわり機械的に生じた揺らぎや偏りといったものが不安定化の引き金となり、その結果パターンが人為的（しばしば規則的）なものとなる。したがって相分離もメゾスコピックあるいはマクロスコピックな舞台で起きれば、規則的なパターンが観察されうる。最近のランコン氏等[1]の実験は高分子ブレンドを架橋することによって、高分子を事実上巨大分子化し、その系での相分離をメゾスコピックな現象としたものと解釈出来る。しかし、実験結果をそのまま単純な相分離とするのはまだ十分認められた訳ではないようである。しかし当面実験を離れ、相分離の原理的側面を考えれば、メゾスコピックな系の初期相分離過程は興味深い。

カーン・ヒリヤード方程式の線形解析と同心パターン [2]: (1) 式を線形化して解けばよく知られた解

$$\psi_{\mathbf{k}}(t) = e^{-bk^2(a-k^2)t} \psi_{\mathbf{k}}(0), \quad (2)$$

を得る。ここで a 及び b は正の定数。定数 a 及び b の値は本質的ではないから、簡単のため $a = 2$ 及び $b = 1$ とおく。 $k^2(2 - k^2) \approx 1 - 4(|k| - 1)^2$ 。したがってオーダーパラメータ ψ の初期値を

$$\psi(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) \quad (3)$$

ととれば、一次元での時間発展は

$$\psi(r, t) = \int e^{t-4t(|k|-1)^2} e^{ikr} dk = C \frac{\cos r}{\sqrt{t}} \exp\left(\frac{16t^2 - r^2}{16t}\right), \quad (4)$$

となる。この解は縞模様が時間空間的に成長する様子を明確に表している。二次元、三次元ではそれぞれターゲットパターン及び玉ねぎ構造の時間空間的成長を表す (Fig.1)。

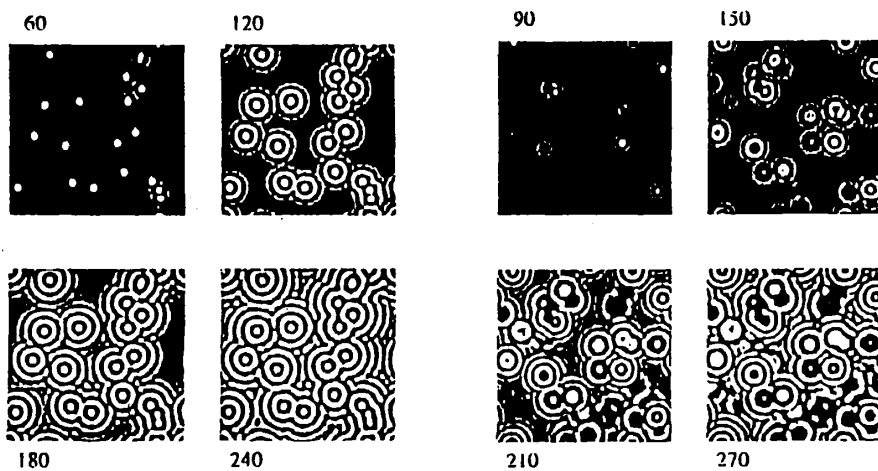


Fig.1 小数のトリガーを持つカーン・ヒリヤード系におけるパターンの時間変化左: 2次元、右: 3次元

不安定なネットワークモデルによるパターン [3]: カーン・ヒリヤード方程式の線形近似の結果は不安定な保存スカラー場の一般的な性質を表す。従って以下に述べる不安定なネットワークモデルに対しても同様に適用出来る。架橋された高分子を念頭に次のモデルを提案する。

モデル: 正方格子上に粒子を置き、粒子同志は距離 r に依存した力

$$f(r) = a(r/b - 1) - (r/b - 1)^3$$

を及ぼし合うものとする。ここで a 及び b は正の定数である。相互作用の範囲は初期状態において正方格子点上半径 b 以内にあるものに限る。相互作用の組み合わせは粒子間の距離が変わっても変化しないものとする。その意味でモデルはネットワークモデルである。 b は大きい方が良い。これはモデルを空間的に滑らかにするためである、計算機的能力とのかねあいでは実際には、 $b = 5$ とした。それぞれの粒子は高分子の適当な要素を表すものと

し、次の散逸的な方程式に従うものとする。

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r}_i = \sum_j \mathbf{F}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

初めに述べたようにこのモデルの初期不安定化は基本的にはカーン・ヒリヤード方程式と同じである。しかし不安定化が進行した場合、粒子がネットで連結されていることによってパターンの凍結が起る。このとき凍結されたパターンは二段階のプロセスを経て出来上がる。すなわち、1 : スピノードル初期分解による同心パターン。2 : 同心リングの分解凍結。このプロセスはシミュレーションの結果によって確認出来る。 a の値によってパターンは大変違って見える (Fig.2)。

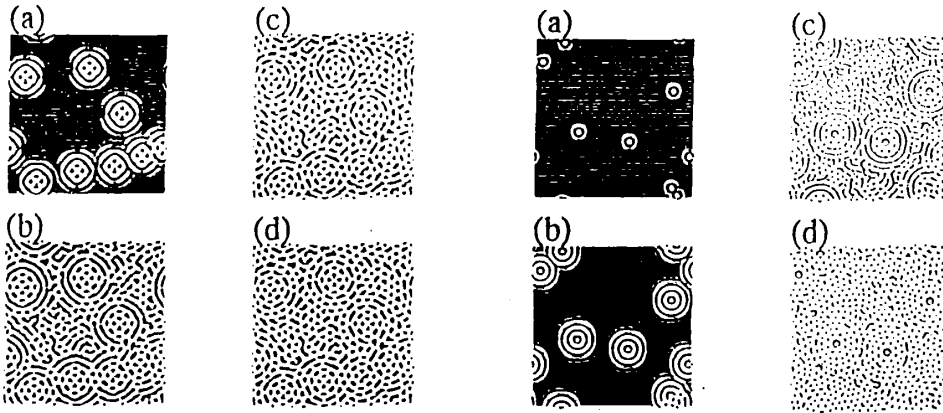


Fig.2 小数個のトリガーを持つ2次元ネットワークモデルによるパターンの時間発展。左右の違いは組成比の違いによる。

ベクターモデルについて [2]: オーダーパラメーター二成分ベクトルとして、カーン・ヒリヤード方程式に対応する時間発展方程式は

$$\frac{d}{dt}\psi_i(\mathbf{r}, t) = -\nabla^2\left(\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i + \psi_i - |\psi|^2\psi_i\right), \quad (i = 1, 2) \quad (5)$$

と与えられる。ここで $|\psi|^2 = \psi_1^2 + \psi_2^2$. この方程式を線形化すれば各成分は分離してスカラー場の方程式に従う。従って、各々の成分は同心パターンを形成する。しかしオーダーパラメータが飽和するにしたがいベクトル (ψ_1, ψ_2) の空間ではパターンはスパイラルとなる。これは次のように示すことが出来る。オーダーパラメータが飽和 ($|\vec{\psi}| = 1$) してい

れば

$$\vec{\psi}(\mathbf{r}) = (\cos g(r), \sin g(r)) \quad (6)$$

とおける。 $\vec{\psi}(\mathbf{r})$ と $\mathbf{r} = (r \sin \theta, r \cos \theta)$ の成す角度が一定である軌跡は

$$g(r) = \theta + C \quad (7)$$

によって表される。ここで C は定数。 $\vec{\psi}(\mathbf{r})$ のそれぞれの成分は r の周期関数であるから $g(r) \propto r$ と置いてみればわかるように、上の関係式は渦巻状パターンを表す (Fig.3)。

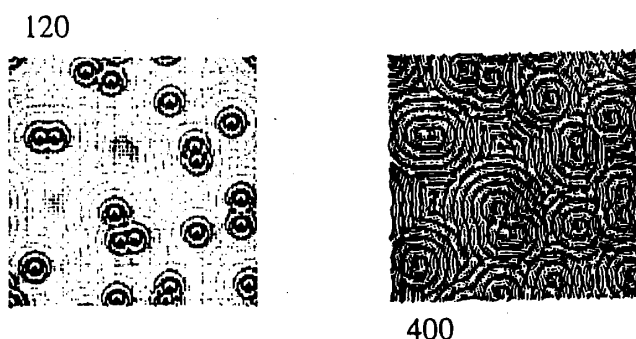


Fig.3 小数個のトリガーを持つベクターモデルによるパターンの時間発展。

参考文献

1 T. Tamai, A. Imagawa and Q. Tran-Cong , Macromolecules (in press)

2 H. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3744.

ブロックコポリマーでも同様なパターンが予測できる: T. Ohta, Y. Iwai, A. Ito and J. D. Gunton, preprint submitted to Macromolecules.

3 H. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) (Vol. 63, in press)

同様なネットワークモデルが関本等によってゲルのモデルとして提案されている: K. Sekimoto and K. Kawasaki, J. Phys. Soc. Jpn, **57** (1988) 2594.