

切断バネモデルを用いた粘弾性相分離のパターン形成

東京大学 生産技術研究所 荒木 武昭¹, 田中 肇

高分子溶液などの動的に非対称な混合流体系の相分離過程において、多数相の核形成・成長、少数相のネットワーク構造形成など、通常では説明できない挙動がしばしば観測される。我々は、これは各構成成分の運動性に起因した粘弾性の違いによるものと考え、この相分離挙動を粘弾性相分離と名付けた。これまでの顕微鏡観察等による実験や粗視可型数値シミュレーションによる研究の結果、クエンチ後の過渡的ゲルの形成とその破壊が粘弾性相分離現象におけるパターン形成メカニズムに重要な役割を果たすことが分かった。今回は、その過渡的ゲルを単純なモデルで記述し、粘弾性相分離のパターン形成に関する Brownian dynamics シミュレーションを行った。まず、Lennard-Jones 粒子を六方格子状に配列し、近接する粒子間にバネ相互作用を与える。このままだと、各粒子はそれぞれの中心位置周りで Brown 運動するだけであるが、このバネがその長さ l に依存した式 (1) のような確率 (図 1(a) 参照) で切れるものとする。

$$P(l) = 1 - \left\{ 1 + \exp \left(-\frac{E_0 - \kappa l^2/2}{T} \right) \right\}^{-1} \quad (1)$$

ここで、 κ はバネ定数、 T は温度、 E_0 はバネのもろさを表すパラメータである。バネは伸ばされるほど切れやすくなるので、ある一つのバネが切れるとその周囲のバネに応力が集中し、それらのバネも切れやすくなる。その結果、粒子のない大きな領域が現れ、これが実際の系の過渡的ゲルの破壊に伴う溶媒リッチ相の形成に対応するものとする (図 1(b))。

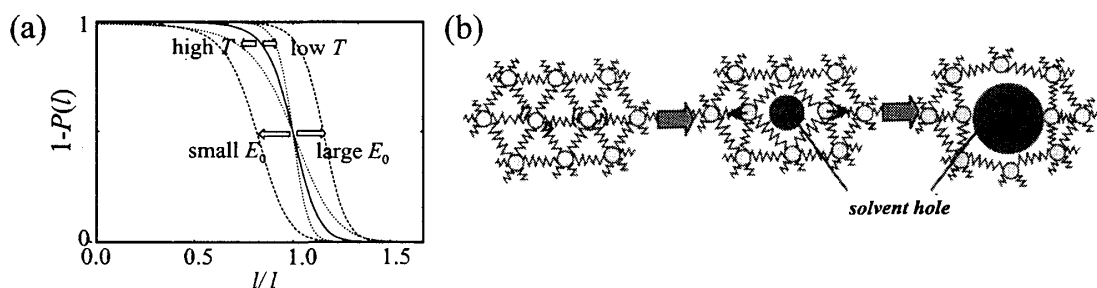


図 1: (a) バネが切れない確率 $1 - P(l)$ の長さ l 依存性. (b) 切断バネモデルの模式図, 近接したバネがその長さに依存した確率で切れることによりパターンが成長する.

¹ E-mail: takeaki@iis.u-tokyo.ac.jp

図2は、この切断バネモデルを用いた相分離パターンの時間発展の様子である。(a)はバネが比較的切れにくく、(b)は切れやすい場合である。この結果は、顕微鏡観察による粘弾性相分離のパターン発展の様子を非常によく再現している。つまり、実際の粘弾性相分離においてもその特異な相分離パターンは、相分離初期に形成する過渡的ゲルの応力不均一性に起因した確率的な破壊過程であると考えることができる。

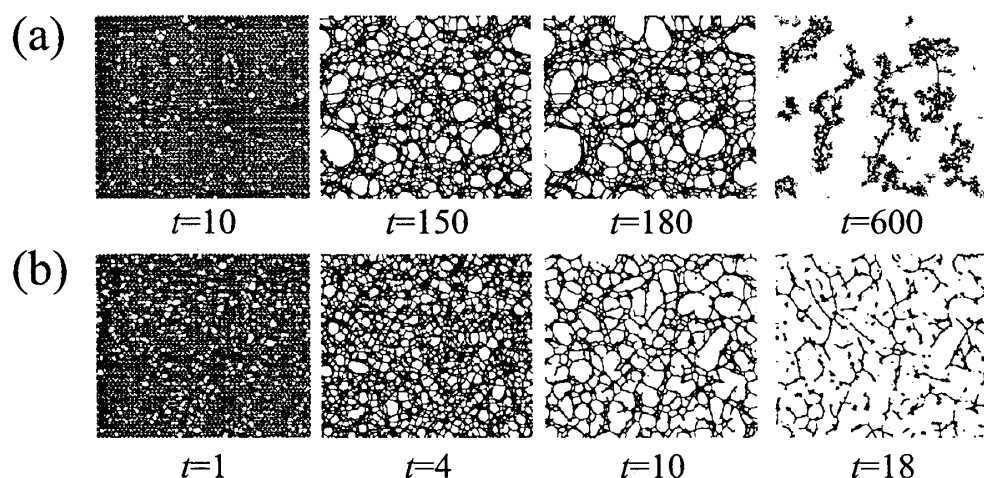


図2: 切断バネモデルによる粘弾性相分離パターンの時間発展の様子。(a) 温度が低く体積分率が大きい系 (分子量が小さい系に対応), (b) 温度が高く体積分率が小さい系 (分子量が大きい系に対応)。

また、いくつかの数値シミュレーションの結果、粘弾性相分離のパターンは主に二つの因子によって決まることが分かった。その一つめの因子は、溶媒リッチ相の核生成頻度とそれぞれの核の成長率の比である。核生成頻度が大きいほど(図2(b)), それぞれの核が十分成長する前に他の核の影響を受けてしまうため、特徴的な相分離パターンは細かく均一なものとなる。反対に核生成頻度が小さい場合(図2(a))には、大きなドメインができ、相分離構造はまだらで不均一なものとなる。二つめの因子は、それぞれの核の成長の異方性である。バネの切断があまり長さに依らなくなると、バネの切断は確率的なものになり、その結果、核の成長は等方的になる。一方、バネの切断確率が長さに大きく依存すると、力のかかったバネほど切れやすくなるため、核の成長は弾性体の亀裂破壊のように異方的になる。現実の系でも、分子量の大きい高分子溶液を深く温度クエンチした場合など、そのような亀裂状の相分離パターンが観測されることが報告されている。

参考文献

- [1] H. Tanaka, J. Phys. Condens. Matt. **12** (2000), R207.
- [2] H. Tanaka *et al.*, J. Phys. Condens. Matt. **15** (2003), S387.
- [3] T. Koyama, PhD Thesis (The University of Tokyo, 2001).