

高分子と液晶分子の混合系の核生成

三重大学 工学部 松山明彦

I. はじめに

一相の安定な状態から、相図の内側の準安定領域へ温度クエンチすると、臨界半径以上の大きさを持った安定核が生成し (nucleation), 時間とともにその核が成長し (growth), 熱平衡状態 (2 相分離状態) へ向かっていく。この臨界核サイズや核生成率は初期状態の濃度や核生成のための自由エネルギー変化 (nucleation barrier: 核生成障壁) に依存する。高分子と液晶分子の混合系で起こる相分離は、濃度 (保存系) と配向秩序 (非保存系) の 2 つのオーダーパラメーターの競合によって記述されるので、等方核生成とは異なる挙動が期待できる。本研究では、核生成古典論を基礎として臨界核半径や障壁の高さなどを計算し、高分子と液晶分子の混合系で起こる準安定相からの核生成ダイナミックスに注目する。

II. 3 重点の低温側からの核生成

高分子と液晶分子の混合系では、ある温度で 2 つの等方相 (I_1 , I_2) とネマチック相 (N) の 3 相平衡 (3 重点) が起こる¹。ここでは、この 3 重点の低温側の準安定等方相 (I_m) からのネマチック核生成について述べる。3 重点のごく低温側では、熱平衡状態は等方相 (I_1) とネマチック相 (N) の 2 相に相分離 ($I_1 + N$) するが、この安定な 2 相の間のある濃度に準安定等方相 (I_2) が存在する。この準安定等方相 (I_2) は熱平衡状態の相図上には現れないがネマチック核生成に影響を及ぼす。図 1 は 3 重点をもつ温度-濃度平面上の相図を示す。実線が共存曲線、点線がスピノダル曲線を示す。スピノダル曲線と共存曲線で挟まれた領域が準安定等方相 (I_m) である。太い点線は熱平衡状態では現れない準安定共存曲線を示す。

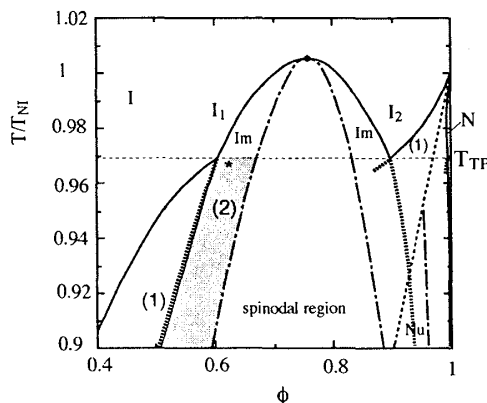


FIG. 1. 3 重点を持つ相図

1 つの例として、3 重点の低温側 ($T/T_{NI} = 0.967$) の濃度 $\phi_0 = 0.62$ (準安定等方相) からの核生成について考えよう。この場合、核生成に必要なバルク自由エネルギー変化 Δf は、図 2 に示すように濃度の関数として 3 つの谷を持つ。熱平衡状態では、 I_1 相と N 相の 2 つの谷に対して引いた共通接線の濃度で I_1 相と N 相の 2 相に相分離する。また、相図上には現れないが、 I_2 相を含んだ準安定共存相 $I_1 + I_2$ と $I_2 + N$ が存在する。熱平衡状態は I_1 相と N 相の 2 相に相分離するため、ネマチック相が時間とともに現れなければならない。濃度 ϕ_0 の均一な準安定領域 I_1 からのネマチック核生成について次の 2 つのシナリオが存在する。

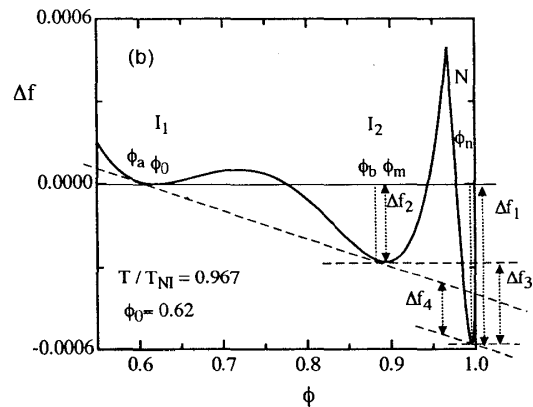


FIG. 2. 核生成によるバルク自由エネルギー変化

(1) 準安定等方相 (I_1) からネマチック核が直接現れる ($I_1 \rightarrow N$)。この場合、ネマチック臨界核生成のための自由エネルギー (以下では単に「障壁 (Barrier)」と呼ぶことにする) は

$$W_{I_1 \rightarrow N} = \frac{16\pi\gamma_{I_1 N}^3}{3(\Delta f_1)^2}, \quad (2.1)$$

で与えられる。ここで、 $\gamma_{I_1 N}$ は $I_1 + N$ の 2 相分離界面の界面張力、 Δf_1 は図 1 に示したバルク自由エネルギー変化である。

(2) 準安定等方相 (I_1) から、最初に準安定等方相 I_2 が現れ ($I_1 \rightarrow I_2$)、その後 I_2 相からネマチック核が現れる ($I_2 \rightarrow N$)。濃度 ϕ_0 の準安定等方相 (I_1) から準安定等方相 I_2 の臨界核生成のための障壁は

$$W_{I_1 \rightarrow I_2} = \frac{16\pi\gamma_{I_1 I_2}^3}{3(\Delta f_2)^2}. \quad (2.2)$$

である。この場合、最初の等方核 I_2 の中心の濃度は ϕ_m であるが、時間とともにその濃度は I_1 相との共通接線と与えられる濃度 ϕ_b に緩和し、等方核 I_2 は濃度 ϕ_a を持った

等方相 I_1 と平衡になる。もし、濃度の緩和 $\phi_m \rightarrow \phi_b$ にかかる時間よりも、濃度 ϕ_m の I_2 相からのネマチック核生成 $I_2 \rightarrow N$ の方が速い場合、障壁は

$$W_{I_2 \rightarrow N} = \frac{16\pi\gamma_{I_2N}^3}{3(\Delta f_3)^2}, \quad (2.3)$$

で与えられる。 $(\Delta f_1 = \Delta f_2 + \Delta f_3)$ 。また、等方核 I_2 の濃度が ϕ_b になると I_2 相からのネマチック核生成 $I_2 \rightarrow N$ の障壁は

$$W'_{I_2 \rightarrow N} = \frac{16\pi\gamma_{I_2N}^3}{3(\Delta f_4)^2}, \quad (2.4)$$

に増加する $(\Delta f_4 < \Delta f_3)$ 。いったん濃度 ϕ_b の準安定等方核 I_2 が生成されると、その核のまわりの準安定相 I_1 の濃度は ϕ_0 から ϕ_a に枯渇され、 I_1 相は準安定等方核 I_2 と局所的に平衡になる。この場合、濃度 ϕ_a の準安定相 I_1 からのネマチック核生成 $I_1 \rightarrow N$ の障壁は

$$W'_{I_1 \rightarrow N} = \frac{16\pi\gamma_{I_1N}^3}{3(\Delta f_4)^2}. \quad (2.5)$$

で与えられる。相分離界面の界面張力は $\gamma_{I_2N} < \gamma_{I_1N}$ であるので、式 (2.4) と (2.5) から障壁の高さは $W'_{I_2 \rightarrow N} < W'_{I_1 \rightarrow N}$ となる。障壁が大きいほど核生成率は下がるので、 I_1 相からのネマチック核生成が抑えられ、 I_2 相からのネマチック核生成 $I_2 \rightarrow N$ が支配的になる。したがって、ネマチック核が (1) 準安定等方相 I_1 から直接生成するか、あるいは (2) 準安定相 I_2 を系由して生成するからは、障壁 (2.1) と (2.2) を比較すればよいことになる。

III. 2 段階核生成

図 3 は初期濃度 ϕ_0 に対して式 (2.1) と (2.2) の障壁の計算結果を示す。共存曲線の濃度 ϕ_I とスピノダル濃度 ϕ_s の間の準安定領域に 2 つの障壁が交差する濃度 (ϕ_t) が存在するのがわかる。このクロスオーバー濃度は準安定共存相のわずかに高濃度側にある。したがって、(1) 初期濃度が $\phi_0 > \phi_t$ の時、最初に準安定等方核 I_2 が生成され (図 4), その後ネマチック核が I_2 相から生成される (2 段階の核生成)。また (2) 初期濃度が $\phi_0 < \phi_t$ の時、ネマチック核は準安定相 I_1 から直接現れることがわかる。図 3 は温度 $T/T_{NI} = 0.967$ の計算結果であるが、このクロスオーバー濃度 (ϕ_t) は温度の関数である。図 1 に温度-濃度平面上でのこれら 2 つの領域を示した。灰色の部分が 2 段階核生成の起こる領域を示す。

図 4 は 1 相の安定な等方相 (I) から領域 (2) へ温度クエンチした時の、計算機シミュレーションの結果を示す。時間は $t = 5, 7, 14, 20 \times 10^3$ である。準安定等方相 I_1 から等方核 I_2 の生成 ($I_1 \rightarrow I_2$) を示す。

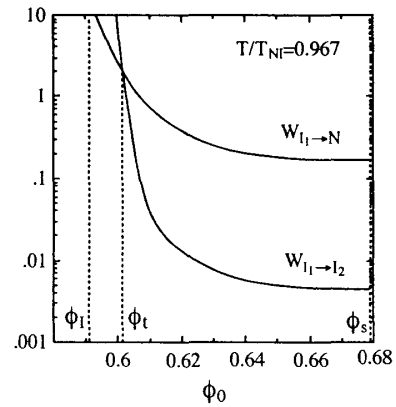


FIG. 3. 臨界核生成のための自由エネルギーと初期濃度の関係

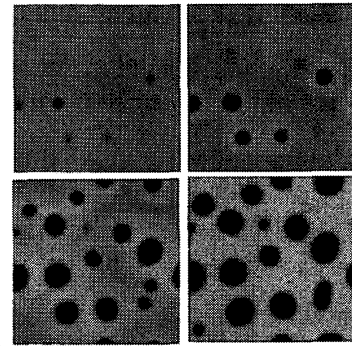


FIG. 4. 核生成のシミュレーション: $I_1 \rightarrow I_2$

IV. まとめ

ここでは、核生成の古典論を基礎として、3 重点の低温側の準安定相からのネマチック核生成について述べた。相図の内側に隠された準安定共存相の存在は、相分離や核生成のダイナミクスに強く影響を及ぼす。

¹ A. Matsuyama and T. Kato, J. Chem. Phys. **105**, 1654 (1996); **108**, 2067 (1998); Phys. Rev. E **59**, 763 (1999).