

流動場中の高分子

からみ合った高分子溶液の相分離挙動は粘弾性によって強く影響される。流動場中では、溶液の多い領域は小さい粘性のため、2相状態では大きく変形して潤滑剤の役割を果たし全体の粘性を下げる。高分子の多い領域は流動場により破断と会合を繰り返す過渡的ゲルとしてふるまう。この複雑な現象を計算機により研究する試みを紹介する。

小 貫 明

1. 流動下の現象

ずり変形によるさまざまな物質の構造変化は物理・工学において研究されてきた。対象としては a) 臨界流体, b) 複雑液体 (高分子・液晶・界面活性剤系), c) 過冷却液体, d) 無定形金属, e) (規則的) 金属, などがあげられる¹⁾。例 a) では臨界ゆらぎが流動場により大変形される。例 c), d) ではマイクロな粒子の配置換が熱的には不活性になっており外力によってひき起こされる。例 d) の研究は (科学的にももちろんだが) 工学的実用という点でもきわめて重要な意味がある。最後の例 e) ではいわゆる slip, dislocation などが登場し plastic flow が実現される²⁾。またナノスケールの厚さの薄膜などにせん断を与えるいわゆる nanorheology では高度な実験手法が開発されている。b) の高分子系ではさまざまな興味深い非線形レオロジーが知られている。代表的な例として 1) 流動によるからみ合い構造の変化, 2) 相分離による 2 相流, 3) ブロック高分子に見られるようなラメラやミセルなどのメゾ構造の変形, 4) ガラス転移に近い高分子系では、ガラス的応力と高分子の鎖の配置による応力が存在するため外力の非線形効果はとくに興味深い³⁾。

本稿では思いっきり複雑な例として、「粘弾性の著しい高分子溶液の流動下の 2 相状態」について取り上げる。最近筆者らのグループは時間に依存した "Ginzburg-Landau" モデルの計算機実験を発表している⁴⁾。このよう



ONUKI, Akira 京都大学大学院理学研究科 (606-8502 京都市左京区北白川追分町)・教授, 理学博士, 1976年 東京大学大学院理学研究科博士課程修了。専門は統計物理学。

Polymer in Flow Field

な直感的描像もない現象の理解には粗視化した動的モデルが有効であって、マイクロな分子動力学は今のところ無力である。複雑な非平衡の状況は高分子の世界にはいろいろあって工学的に重要であるが、理論的に系統的考察がなされることは少ない。

2. 粘弾性の著しい高分子溶液に対する動的 Ginzburg-Landau モデル

からみ合う高分子やガラス転移に近い粘っこい 2 成分系ではわずかな変形に対しても大きなストレス $\bar{\sigma}$ が発生する。これを network stress と呼ぶことにする。ここで粘弾性流体 (ゲルやガラスでは固体) に働く力は $\bar{\sigma}$ で与えられるがこの力がどのように 2 成分に分配されるかが大きな問題となる。簡単な 2 流体モデルを使って説明する⁵⁾。 ρ_K , \mathbf{v}_K を 2 成分の質量密度と速度とする。すると

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_K = -\nabla \cdot (\rho_K \mathbf{v}_K) \quad (K=1, 2) \quad (1)$$

2 成分に働く力を別々に考えて

$$\rho_1 \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}_1 = -\rho_1 \nabla \mu_1 - \zeta (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) + \mathbf{F}_1 \equiv 0 \quad (2)$$

$$\rho_2 \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}_2 = -\rho_2 \nabla \mu_2 - \zeta (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) + \mathbf{F}_2 \equiv 0 \quad (3)$$

ここで μ_K は化学ポテンシャル, ζ は 2 成分間の相互摩擦係数, \mathbf{F}_K は $\nabla \cdot \bar{\sigma}$ の分配で生ずる。したがって $\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 = \nabla \cdot \bar{\sigma}$ であるが、どのように分配されるのであろうか? これは決して自明でないが、仮に次のような分配則を考えよう。

$$\mathbf{F}_K = \alpha_K \nabla \cdot \bar{\sigma} \quad (\alpha_1 + \alpha_2 = 1) \quad (4)$$

ここでは α_K は分配係数。遅い運動に対しては加速度を無視して、相対速度は次のようになる。

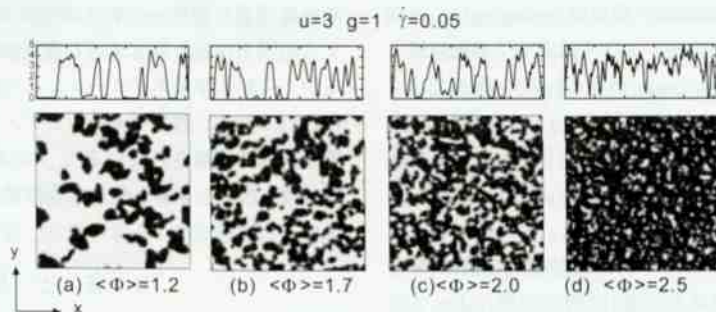


図1 いろいろな平均高分子密度に対してせん断流下の2相状態のドメインのスナップショットを示す。高分子豊富領域(黒)は破断と会合の結果、複雑な形状をしており特徴的な大きさをもっている。

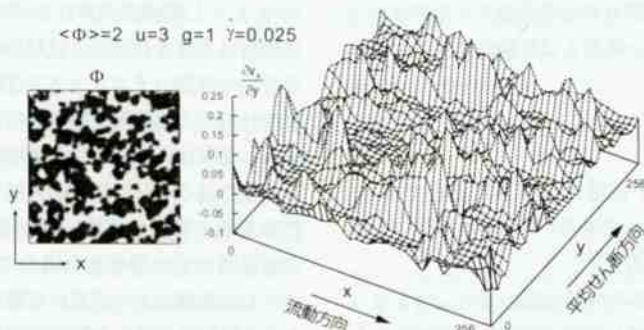


図2 高分子溶液中の2相流のドメイン(左)と溶媒領域で大きな値をとっている速度勾配(右)。流動は主に溶媒領域(白)で担われており(潤滑剤効果)、ストレスは主に高分子豊富領域(黒)により担われている。

$$v_1 - v_2 = \frac{\phi_1 \phi_2}{\zeta} [-F(\mu_1 - \mu_2) + \alpha \nabla \cdot \vec{\sigma}] \quad (5)$$

ここで $\phi_K = \rho_K / \rho$, $\rho = \rho_1 + \rho_2$, そして

$$\alpha = \rho \left(\frac{\alpha_1}{\rho_1} - \frac{\alpha_2}{\rho_2} \right) = \frac{\alpha_1}{\phi_1} - \frac{\alpha_2}{\phi_2} \quad (6)$$

$\alpha=0$ ならばで通常の拡散則が得られる。しかし非対称的な分配ではストレスの不釣り合いが拡散をひき起こす。このように濃度とストレスが動的に結合しておれば、平衡の周りの熱ゆらぎは(過去の動的光散乱実験で多くの報告があるように)複雑な(non-exponential)緩和を示す。高分子溶液やゲルではストレスの分配は一方的で $\alpha_1=1$ (1は高分子), $\alpha_2=0$ (2は溶媒) で $\alpha=1/\phi$ ($\phi=\phi_1$) となる。長さが N_1 と N_2 である2種類の高分子混合物では次のような分配が得られた⁵⁾。

$$\alpha = \frac{N_1 \zeta_{01} - N_2 \zeta_{02}}{\phi_1 N_1 \zeta_{01} + \phi_2 N_2 \zeta_{02}} \quad (7)$$

ここで ζ_{01} と ζ_{02} はミクロな摩擦係数。

Ginzburg-Landau free energy F を使うと $\mu_1 - \mu_2 = \delta F / \delta \phi$ が成立する。このスキームにおいて粘弾性を表すために高分子の変形の度合いを表すテンソル \vec{W} を導入する。すると

$$F = \int dr \left[f_{FH}(\phi) + \frac{1}{2} C |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{4} G(\phi) \sum_{ij} (W_{ij} - \delta_{ij})^2 \right] \quad (8)$$

ここで $f_{FH}(\phi)$ は Flory-Huggins の自由エネルギーであり相互作用パラメータ χ と高分子の長さ N で特徴づけら

れる。 $G(\phi) = g k_B T \phi^3 / v_0$ は shear modulus を表す (v_0 はモノマーの体積で以下では $g=1$)。 \vec{W} の従う運動方程式は

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \cdot \nabla \right] W_{ij} - \sum_k (D_{ik} W_{kj} + W_{ik} D_{jk}) = -\frac{1}{\tau^*} \delta W_{ij} \quad (9)$$

ここで $D_{ij} = \delta v_{0i} / \delta x_j$ は高分子の速度勾配テンソルである。 τ^* はストレスの緩和時間を表し非常に長いとする。 W_{ij} で表される高分子の変形によるストレステンソルは次のようになる。

$$\sigma_{ij} = G \sum_k W_{ik} (W_{kj} - \delta_{kj}) \quad (10)$$

以上のような方程式をせん断 $\dot{\gamma}$ のもとに2相領域で数値的に解く。数値積分にはこの小論の最後の補足に紹介してある方法を使っている。ここは非線形性が強い場合で乱流的なふるまいが実現される(Reynolds数はきわめて小さい)。粘弾性と相分離によって実現される特異な rheological chaos といえる。図1ではいろいろな平均密度に対してのせん断流下の2相状態の密度のスナップショットを示す。 $u \equiv N^{1/2} (2\chi - 1) = 3$ であり $\phi = \phi / \phi_c$ は規格化した高分子密度 (ϕ_c は臨界点での密度)。したがって系は1相状態は熱的に不安定で、相分離して高分子密度の高い領域と溶媒領域に分かれる。せん断 $\dot{\gamma}$ がかかるとドメインの成長は止まり動的定常状態が実現される。図2では速度勾配 $\partial v_i(r, t) / \partial y$ を示している。この量は溶媒領域で大きな値をとっている。すなわち粘っこい高分子豊富領域はせん断

をあまり保持せず、溶媒領域が潤滑剤 (lubricant) の役割を果たしている。しかしストレスは主に高分子豊富領域により担われている (stress chain が見られる)。図 3 では平均のせん断ストレス σ_{xy} と法線応力 $n_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ を示す。2 相状態ではドメインが離散集合を繰り返しておりストレスに大きなゆらぎが見られる。泡や粉体のレオロジーにも同じようなふるまいが報告されている^{6,7)}。

動的な定常状態ではドメインはある特徴的な値 R をとる。Newton 流体では R は界面張力と粘性係数によって決まるが、粘弾性流体で R がどのように決まるのかは単純ではない。筆者らの結果では、高分子豊富領域では network stress が断然大きいが界面部分では界面張力に由来するストレスも無視できなくなる。筆者らは経験的に次のような関係を見いだしている。

$$R \sim C_{vis} / \langle \sigma_{xy} \rangle \quad (11)$$

ここで C_{vis} は平均の高分子密度に依存した係数であり、 $\langle \sigma_{xy} \rangle$ は平均のせん断ストレスである。Newton 流体でも同じような関係が知られている¹⁾。

最後に図 1 の (c) における高分子密度のスナップショットに対応した構造因子を図 4 に示す。筆者らは二次元でしか計算していないのでこの量は $k_x - k_y$ 平面に定義されている。 k_x 軸上に ($k_y \approx 0$) で 2 つの極大が見られる。図 4 での個々のドメインの形状にはとりたてて方向依存性はないように見える。しかしよく見ると数個の高分子ドメインが

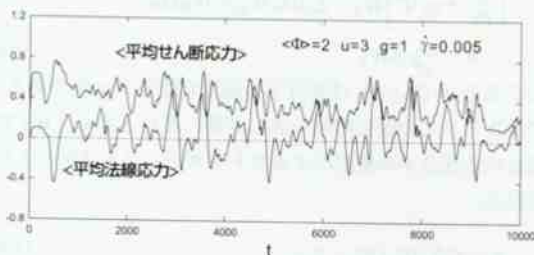


図 3 せん断応力と法線応力の弱いせん断下の空間平均を示す。時間的揺らぎはドメインの破断と会合に由来するが、マクロなレオロジー測定で観測されるかは自明でない。ただし図で法線応力が最初の極大の後に負になっているのは、ドメインがそろって回転することによるもので、弱いせん断を相分離する、溶液に与えることで測定されるかもしれない。

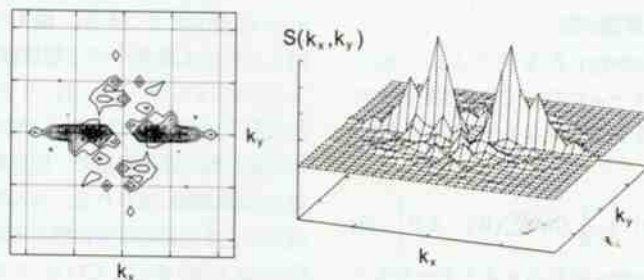


図 4 構造因子 $S(k_x, k_y)$ (図 1(c) に対応)

流れに垂直に連なっているものであり極大が k_x 軸上に位置する原因となる。同じような濃度ゆらぎは ($x-z$ 平面であるが) 京都大学橋本グループによって実際に顕微鏡にて観察されており、散乱パターンとドメインの連結性の間の関係も同様に議論されている⁸⁾。共存線より少し上でもせん断が強くなってくると似たような構造因子が得られる。

3. まとめ

流動下の 2 相状態については Newton 流体であれば G. I. Taylor 以来多くの流体物理学者によって研究されてきた¹⁾。しかし粘弾性流体における流動下の 2 相状態の複雑な様相は考察されたことはなからう。ここでは高分子溶液を考えたが高分子ブレンドでは顕著な違いが予測される。すなわちそこでは濃度ゆらぎの緩和が遅く流動による引き伸ばし効果はより強く、速度場の平均流からのゆらぎはより減るであろうし、法線応力効果がより重要であろう。またせん断に帯状の不均一性が現れる shear-banding 現象や液晶系にずりを与えた場合の defect 乱流現象などについても計算機による研究が可能である。それ以外にも興味ある非線形非平衡の未解決問題は枚挙にいとまはないはずである。この状況は高分子物理学や流体物理学に限らず固体物理学に至るまで広く見られる。そこでは「流動」とともに「弾性」や「静電相互作用」などが多様にかみ合い登場してくる。非線形非平衡の研究には狭い人知を超えた普遍性と深みがあると思う。

最後に本稿の内容は古川亮氏 (京都大学理) ・今枝辰博氏 (愛知学泉大学) の多大な努力に基づいていることを付記する。

4. 補 足

せん断流のある場合における流体の計算機実験の手法について補足する⁹⁾。話を簡単化して縦横 $L \times L$ の二次元正方形の中で次のような時間発展方程式を考える。

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi = -\dot{\gamma}(t)y \frac{\partial}{\partial x} \phi - v \cdot \nabla \phi - F^2 [\tau - F^2 + \phi^2] \phi \quad (A.1)$$

ここでは $\phi(r, t)$ は濃度場を表し、 τ は温度係数で正の場合

は1相状態であり、負の場合には相分離が起こる。速度場はせん断 $\dot{\gamma}(t)$ をもつ平均流とゆらぎ $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ に分けている。

Stokes 近似により \mathbf{v} は

$$\eta_0 \hat{P}^2 \mathbf{v} + \mathbf{F} = 0 \quad (\text{A.2})$$

から決まるとする。 η_0 は粘性率、 \mathbf{F} は流体に加わる力の密度で濃度などで決まる量である。すべての物理量は x 方向には周期境界条件を満たし、 y 方向には

$$\begin{aligned} \phi(x - \gamma(t) L, L, t) &= \phi(x, 0, t), \\ \mathbf{v}(x - \gamma(t) L, L, t) &= \mathbf{v}(x, 0, t) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

を満たす。 $\gamma(t) = \int_0^t dt_1 \dot{\gamma}(t_1)$ はせん断 (strain) を表している。ここで (A.1) 式を (A.2) 式のもとにそのまま解くと不都合が生ずる。すなわちせん断率がある程度大きくなるとあるいは長時間のふるまいを見ていると、高さ y により相分離パターンに違いが出てくる。これは (A.1) 式に y が生じてくるからであるが、容器壁から離ればパターンは一律のはずである¹⁾。また \mathbf{v} を (A.2) 式より計算するに際し高速フーリエ変換 (FFT) が使えない (FFT を使うには周期境界条件が必要である)。これらの難点を克服するうまい手法がある。(A.1) 式を「ゆがめられた」座標系を用いて書き直すのである。

$$x' = x - \gamma(t)y, \quad y' = y \quad (\text{A.4})$$

ϕ と \mathbf{v} を x', y', t の関数と考えるとこれらの量は周期境界条件を縦横満たす。

$$\begin{aligned} \phi(x' \pm L, y' \pm L, t) &= \phi(x', y', t), \\ \mathbf{v}(x' \pm L, y' \pm L, t) &= \mathbf{v}(x', y', t) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

そして (A.1) 式と (A.2) 式は次のように書き換えられる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi = -\mathbf{v} \cdot \hat{P} \phi - \hat{P}^2 \left[\tau - \hat{P}^2 + \phi^2 \right] \phi \quad (\text{A.6})$$

$$\eta_0 \hat{P}^2 \mathbf{v} + \mathbf{F} = 0 \quad (\text{A.7})$$

ここで \hat{P} は「ゆがめられた」空間微分を表し

$$\hat{P} = (\partial/\partial x', \partial/\partial y' - \gamma \partial/\partial x') \quad (\text{A.8})$$

「ゆがめられた」Laplacian は $\hat{P}^2 = (\partial/\partial x')^2 + (\partial/\partial y' - \gamma \partial/\partial x')^2$ となる。かくして「ゆがめられた」座標系で方程式系は「完全」に「translationally invariant」であり、周期境界条件を満たし FFT が使える。平均流が (A.6) 式では消えており座標 y が陽に出てこないことに注意。ただしゆがんだ空間での数値積分は $0 < \gamma(t) < 1$ のみでのみ行うと便利である。 $\gamma(t) = 1$ となった瞬間に数値積分を一時停止して、新たにそのときの元々の座標系での $\phi(x, y, t), \mathbf{v}(x, y, t)$ を出発点として数値積分をやり直す。新たな strain は $\gamma(t) = \gamma t - 1$ となる。以上の計算スキームは FFT が便利に使えて完璧に動いてくれる。

文 献

- 1) A. Onuki: "Phase Transition Dynamics," Cambridge University Press, Cambridge, 2002
- 2) A. Onuki: *Phys. Rev. E*, **68**, 061502 (2003); 塑性変形をGinzburg-Landau理論で解析しています。
- 3) T. Inoue, Y. Yamashita, K. Osaki: *Macromolecules*, **35**, 1770 (2002); R. Yamamoto, A. Onuki: *J. Chem. Phys.*, **117**, 2359 (2002)
- 4) T. Imaeda, A. Furukawa, A. Onuki: (2003), preprint.
- 5) M. Doi, A. Onuki: *J. Physique II*, **2**, 1631 (1992)
- 6) T. Okuzono, K. Kawasaki: *Phys. Rev. E*, **51**, 1246 (1995); D. J. Durian: *Phys. Rev. E*, **55**, 1739 (1997)
- 7) B. Miller, C. O'Hern, R. P. Behringer: *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3110 (1996)
- 8) E. Moses, T. Kume, T. Hashimoto: *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2037 (1994)
- 9) A. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 1836 (1997)