

軟らかい固体と硬い流体

関本 謙

名古屋大学・工学部・応用物理 〒464-01/ e43239a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

I. はじめに

世の中こいつはどう見たって固体, とか, どう見たって流体というものばかりではない。本講義ではこの二つの「境界」に位置する現象・対象にこだわってみたい。「境界」は空間的のこともあれば時間的 / 振動数的のこともある。およそ次のような内容を予定している (括弧内は *key words*)。

- 硬い流体-I (降伏/流動化 vs 弾性)
- 硬い流体-II (ガラス「転移」vs 古典熱力学)
- 柔らかい固体-I (ゲル [高分子網目] の揺らぎと相転移)
- 柔らかい固体-II (ゲル化-集まる・つながる・??)

これらはそれぞれに研究の歴史をもつ、かつ現在も面白いトピックスを提供する分野であるが、それらを統合した見方というのが可能だろうか? どのような立場に立てば固体も流体も偏りなく扱う事ができるのだろうか。

II. 硬い流体-I: BINGHAM 流体とその拡張モデルづくり

固体は流れない。固体の中の2原子に着目するとその相対的配置は熱揺らぎをのぞけば不変である。それが固相というものの通俗的な描像であろうか。でも固体にずり応力をくわえ続けても決して流れないのだろうか？ 応力下の平衡状態は定義できるのだろうか。この間にはとりあえず目をつぶり、現象論的モデルをみてみよう。

加えられたずり応力が降伏応力 τ_y より小さい時には固体的に振る舞い、それより大きい時には流体的に振る舞う *complex fluid* をモデル化したのが *Bingham* (ビンガム) 流体である。

例としては非球形粒子からなる泥 (サスペンション)、石鹸などのコロイド溶液、泡立てた泡の集合体、凝集性のある高分子鎖の溶液などがある [1-3]。圧力降下の無い1次元のずり流 $\mathbf{v} = (v(y, t), 0, 0)$ の場合、運動方程式は次式で与えられる。

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial \tau}{\partial y} \quad (1)$$

$$\eta \frac{\partial v}{\partial y} = \tau \left(1 - \frac{\tau_y}{|\tau|}\right) \theta \left(1 - \frac{\tau_y}{|\tau|}\right) \quad (2)$$

ここで速度 v とずり応力 τ が未知関数、 ρ は一定密度、 η は “Newton 粘性率”。又、 $\theta(\cdot)$ は *Heviside* 関数である。(2) より $|\tau| < \tau_y$ をみたす層状の領域は $\frac{\partial v}{\partial y} = 0$ となり、ずりを起こさず一塊となって流れる。 $0 < y < \infty$ の一様なずり流が与えられたときに、底面 $y = 0$ を支える応力を除去してからのずりの無い領域の成長過程を上モデルで調べる事ができる [4]。一方 $0 < y < \infty$ が静止しているときに、底面 $y = 0$ に $\tau (> \tau_y)$ なる応力を加え始めてからの流動化の問題はこのモデルの守備範囲外である。固体の状態の *Goldstone mode* [5] に属する弾性波を取り扱う必要がある。これを考慮した (2) の拡張を提案する。

$$\eta \frac{\partial v}{\partial y} - \eta S \frac{\partial \tau}{\partial t} = \tau \left(1 - \frac{\tau_y}{|\tau|}\right) \theta \left(1 - \frac{\tau_y}{|\tau|}\right) \quad (2')$$

ここで S はコンプライアンス (弾性率の逆数) である。もとのモデル (1), (2) には特徴的な時間がない [ちょっと見ると η/τ_y は時間の次元をもつが、 $\|x$ と $\|y$ の長さ次元を区別するとそうではない事がわかる]。しかし、(2) を (2') に置き換えたモデルには特徴的時間 ηS がある。このモデルで流動化はどうなるだろうか。またモデルをより実り豊かにするにはどういう改良 (複雑化とはかぎらない) があるだろうか。

III. 硬い流体-II: 高分子ガラスの「転移」の静的・動的記述

固相ではないのに（一見）流れないのがガラスである。けれど温度を上げれば流れ出す。流れ出す温度ははやけていて観測の時間尺度にもよる。ガラス化というと普通 粘性係数の著しい増大を意味する。この見方はガラスになった後の物性を議論するのにはふさわしくない。ガラス化とは決して剛体になることではない。系の弾性的性質が著しく急に大きくなる事 [6] とみれば記述の仕方がある。

ガラスになった後で面白い物性を示す例が高分子ガラスである。ガラス状態のままで溶媒を良く吸ってふやける。但しある吸収量を超過するとガラスは液体（現実には高分子鎖のからみあいのために殆どゴム状にみえる）に「転移」する。その前後ですり弾性係数などが数桁鋭く変化する。この溶媒吸収の実験ではデータが高分子液体/ゴムの古典理論 (*Flory theory*) に合わない事が 50 年以上も前から知られていた。ガラス状態に入るとゴムの理論値よりもうんと多く吸収するのである [7]。これに関し従来の修正理論では、ガラス状物質中に分子を特に吸着しやすいサイトができてそれが古典理論の値プラスアルファの吸収を惹き起こすのだと思われてきた。しかしそのようなサイトが見つかったという証拠はなく修正理論は任意パラメータを含んだ便宜的なものしかなかった。一方ごく最近、ガラス状物質への吸着の特徴はガラス転移に於ける弾性的性質の変化と単純な関係があることが判った [8]。それはガラス化をあたかも分子場近似の 2 次転移のように弾性率の不連続を伴う転移として記述し、浸透圧 π と浸透弾性率 K との間の熱力学関係式

$$\pi(\phi, T) = \pi(\phi_0, T) + \int_{\phi_0}^{\phi} K(\phi', T) d\{\ln \phi'\} \quad (3)$$

を使うという簡単なものである。ここで ϕ は高分子の占める体積比率、 T は温度である。外部の溶媒蒸気圧を変えたときの等温吸収の実験データと新しい理論との比較を行うと両者は任意パラメータなしで定量的に一致する。また、ガラス転移点での比熱の変化も弾性的性質を関係づけられ、実験との良い一致を示す。

しかし (3) ではガラスが真の固相ではない事、「転移」が観測の時間尺度に依る事が見えない。どうすれば見えるだろうか。

IV. 柔らかい固体-I: 水にたゆたう高分子網目中の長距離相互作用

多数の鎖状高分子を所々むすびあわせて3次的に網目構造(ジャングル・ジム)をつくり、この隙間を溶媒で充たしたものをゲルとよぶ。ゲルは等方な固体で巨視的には一定の形と体積を保つ。横方向の変形(ずり歪)にたいする正常な揺らぎ/正常な復元力が固体の条件だとすると現実のゲルはその条件をみたす。

横方向の熱揺らぎの計算が最も単純なモデルで試みられた [9]。モデルは2次元で、長さ相等しい剛体棒を正方格子状に並べ、各頂点で出会う4本の棒を互いに勝手な角度をとれるように蝶番でつなぐ。棒どうしがすれ違ったり交わったりできないという条件以外には相互作用は一切仮定せずにこの格子を正方格子の状態から自由に揺らがせる [図1 (文献 [9] より)]。正方格子上で R 隔たった2頂点は横方向に $\sim R^{1/2}$ の大きさの熱揺らぎを持つ。普通の弾性論では、[仮想的] 2次元固体での相当する揺らぎは $\sim \{\ln R\}^{1/2}$ である。上のモデルは明らかに異常な揺らぎを示し、固体とはいえない。固体であるための要件を考えさせる問題である。

流体が蒸気 vs 液体の相転移をするように、ゲルはしばしば膨潤 vs 収縮の相転移を呈する。膨潤ドメインと収縮ドメインが、界面を介して空間的に共存しようとするとき必ずや異方的に歪む [図2]。このひずみの度合いが界面での共存条件自体のパラメータになっていて、ドメインの形に応じて共存温度が変わるなどといった事が起こる。これがもとで様々なモルフォロジーの相共存パターンが観測される [10]。更に一旦ドメインができた後でもう一つの「ぬれ転移温度」を境にドメインの大きさが急に大きくなる現象を予言する [11]。

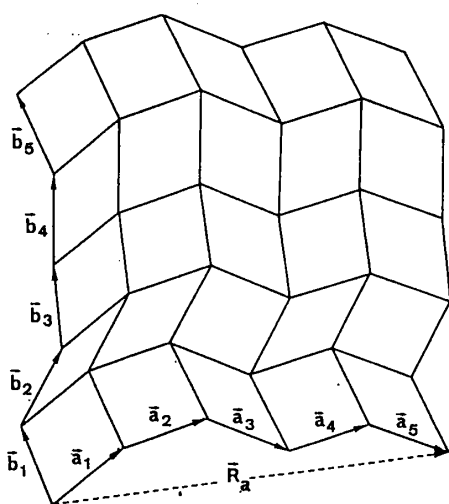


FIG. 1

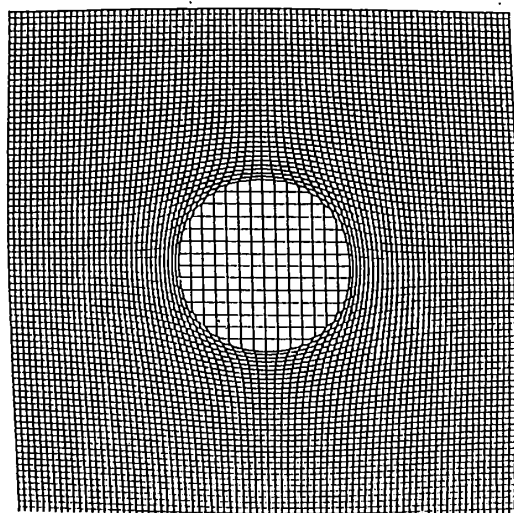


FIG. 2

V. 柔らかい固体-II: 分子量無限大の高分子をつくること

前章で述べたゲルは固体である。低分子量の分子を（規則性などにうるさい事をいわずに）3次元的につないでいって分子量 ∞ となった（ゲル化した）ものである。この分子量 ∞ になる前後を記述する方法（概念）があれば固体-流体の「境界」のある局面をあらわしているだろう。

理論のアプローチはおもに2つのタイプがある: (a) クラスター凝集理論 [12,13] と (b) 浸透理論（の応用）[14,15] である。(a) はクラスターのサイズ分布に着目する「サイズ空間上のモデル」で分子が集まることに重きを置き、分子量 ∞ の分子団（クラスター）の出現は理想 *Bose-Einstein* 凝縮に数学的に類似である [12]。なぜ「理想」かということと実空間での広がりを気にしないからである。方や (b) はクラスターの空間分布/つながりに着目する「実（格子）空間上のモデル」で分子がつながることに重きを置く。この場合 ∞ クラスターの出現はいわゆる2次相転移の臨界現象に類似である。[少し専門的になるがゲル化点は高分子溶液の c^* -状態にも類似で、ここで *blob* サイズが ∞ になると翻訳される。]

ではゲル化という流体→固体のうつりかわりは、低分子量の分子が集まる事、或いはつながる事という2つの描像だけで本質を尽くしているのだろうか？これらで実験のすべての本質は説明がつくのだろうか？

VI. おわりに

固体-流体の「境界」に位置するものとしては、ここで扱ったもののほかにも液晶的秩序を持つ系や様々なトポロジーの2次元膜など、いろいろ興味ある対象があるのだろう。本講義では筆者が多少なりとも知っているフロントのしかもさわりを紹介する事しかできない。大学院生活で情熱を傾けられるテーマを見つけようという人にとって参考になれば幸いです。筆者の方も講義を聴かれる人から刺激を得られる事を期待している。

REFERENCES

- [1] レオロジー入門, 岡 小天 編著, (工業調査会) 11・17 章.
- [2] 奥蘭 透, 学位論文 (1994.3, 九州大学理学部物理).
- [3] R.D. Groot and W.G.M. Agterof, *J. Chem. Phys.* **100**, (1994) 1657.
- [4] K. Sekimoto, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **39**, (1991) 107.
- [5] 凝縮系物理学の基本概念, アンダーソン著 (吉岡書店) 2 章.
- [6] D.W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, (Elsevier) Chaps. 13・16.
- [7] A.R. Berens, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, (1980) 95.
- [8] L. Leibler and K. Sekimoto, *Macromolecules* **26**, (1993) 6937.
- [9] M. Rubinstein, L. Leibler and J. Bastide, *Phys. Rev. Lett.* **68**, (1992) 405; M. Rubinstein, A. Ajdari, J. Bastide and L. Leibler, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **62**, (1992) 61.
- [10] 関本 謙, 日本物理学会誌 **49**, (Jan. 1994) 35.
- [11] Y. Kuroki and K. Sekimoto (1994).
- [12] 田中 文彦、日本物理学会誌 **48**, (July 1993) 546.
- [13] R.M. Ziff and G. Stell, *J. Chem. Phys.* **73**, (1980) 3492.
- [14] 高分子の物理学, ド・ジャン著 (吉岡書店) Chaps. V・VII.
- [15] 浸透理論の基礎, D. スタウファー著 (吉岡書店).