高分子系における不均一性と複雑性

金谷利治 京都大学化学研究所

Toshiji KANAYA

高分子系における均一・不均一の概念について考察した。特に一相無秩序系における不均一と無秩序の2つの概念の関係を明確にし、その原因を複雑性をキーワードとして論じた。最後に、静的不均一系の例として高分子ゲルの構造を、動的不均一系の例としてガラス形成高分子のダイナミックスを議論した。

1. はじめに

「高分子系における不均一性」と聞いてなにを思い浮かべるだろうか？ ある人は高分子の分子量分布のことを考えるかもしれない。またある人は高分子ブレンドの相分離構造を、またある人は非晶領域に浮かぶ球晶構造のことを思い描くかもしれない。高分子系の緩和がDebye型からずれることを不均一性の現われであると考え人もいるだろう。このように、不均一性という言葉は静的構造だけではなく、動的な意味においても使われるし、それが意味するところも多種多様で、必ずしも明確に定義されている言葉ではない。むしろ扱う現象により、研究者により、かなり曖昧に使われていると言ってよいであろう。しかし、反面、高分子系が低分子系に比べ不均一であると聞いて、反論する人は少ないように思われ、ある種の共通の認識もある。高分子の物性を考えるとき、結晶化の問題を取り上げるまでもなく、高分子の不均一性の問題は最重要課題の一つであり、避けて通ることはできない。本稿においては、まずこのかなり曖昧な不均一性という言葉について少し考え、できるだけ論点を明確にしていきたいと思う。

対象とする系が2相以上の共存系の場合、不均一性と言う概念は比較的容易に受け入れることができる。問題は一相系の場合である。このことを考えるとき、問題となるのは「均一・不均一」と「秩序・無秩序」の概念の関係である。両者はもともと別の概念として出発している。しかし、観測される現実の現象としては「無秩序」と「不均一」は関係することが多くある。これは原理的な問題というよりは観測上の問題であると思われる。そのあたりのことをまず考えてみよう。不均一性の原因については、2相以上の共存系の場合は、相分離や結晶化のキネティックスとして比較的よく語られるので、こ

では一相無秩序系の不均一性の原因について考えてみる。いろいろな現象があるので、簡単に原因を議論するわけにはいかないが、キーワードを「複雑性」に絞った。最後に具体例を示す。静的構造の不均一性の例として高分子ゲルの構造を示す。これは多相系の話題である。動的不均一性の例としてガラス形成高分子のダイナミックスを取り上げた。これは一相無秩序系である。それぞれについて、不均一性という観点から、問題を眺めてみたいと思う。

2. 均一・不均一性と秩序・無秩序性

まず、不均一系について考えてみよう。非晶領域に球晶が浮かぶ結晶性高分子の構造や高分子ブレンドにおける相分離構造は明らかに不均一と認識されている。その理由は明白で、それぞれが熱力学的に定義される2つ以上の相を含むからである。測定という面から見ても、個々を観る顕微鏡観測をしても、平均を観測する通常の散乱測定をしても、これらの系は不均一と観測される。ここで非晶領域中の球晶が規則的に並ぶ場合と不規則に並ぶ場合を考えてみよう。球晶サイズを認識できる空間スケールで構造を眺めるかぎり、どちらも不均一である。すなわち、均一・不均一という概念と規則・不規則(秩序・無秩序)という概念は別物なのである。つぎに、結晶サイズが見えないくらい大きな空間スケールで見たとすると(粗視化)、両方とも均一に見える。このように、系の均一・不均一を論じる場合には空間スケールを

金谷利治 京都大学化学研究所
(611 宇治市五ヶ庄) 助教授、工博
1976年京大工学部卒、1989年
京大助教授。専門は高分子物性。

Inhomogeneity and Complexity of Polymer Systems

図1 空間密度分布 $\rho(r)$ を用いた「均一・不均一」と「秩序・無秩序」の概念の模式図

限定しなければならない。このことを図1に模式的に示してある。

次に、熱力学的一相系について、秩序性の異なる単結晶と単純液体という2つの例を考えてみよう。原子スケールでの短距離構造と単結晶そのもののサイズや液体の入っているピーカーサイズの巨視的構造を無視すると、どちらも非常に均一な系である。ここでも均一・不均一と秩序・無秩序の概念が異なるものであること、さらに均一・不均一を論じるには空間スケールを規定しなければならないことが分かる。

ここで注意しなければならないことがある。それは、単純液体では各分子は動き回っていて、その構造を議論するときには暗黙のうちに、「平均をとる」ということが了解されていることである。無秩序系では、各々のアンサンブルの性質はすべて異なる。現実的な観測量は系の平均値であるため、通常は統計力学の力を借りて平均値として議論されるわけである。単純液体ではエルゴード性が成立するので、この平均はアンサンブル平均でも時間平均でも同じである。それに対して、周期系もしくは秩序系では「平均」という操作は不要であり、ある一つの代表点における性質が決まると、アボガドロ数個程度の分子の性質はすべて決まってしまう。

しかし、単純液体も非常に速い時間(1×10^{-12} 秒程度)ではいくつかの分子はクラスターを作り協同的に運動しており、均一ではない¹⁾。通常のような速い時間スケールで個々の分子を観測するような実験をすることはあまりないので問題にはされない。しかし系の特性時間がわれわれの観測スケールよりも充分長くなったらどうであろうか？ 一例として、ガラス状態を考えてみよう。多くの液体は急冷すると結晶化せず液体としての構造を保持したまま凍結し、ガラスになる。液体での構造がそのまま保たれているとすると、ガラス構造は平均的

な意味でかなり均一である。しかし、液体と異なるところはガラス状態では分子は凍結されており、時間平均が行われないことである。時間平均がされなくても、通常は系のアンサンブル平均を観測するのでガラス状態は均一に見える。しかし、ガラス状態(無秩序系)では個々のアンサンブル(アンサンブルの大きさはもちろん規定しなければならない)は等価ではないので、個々のアンサンブルを個別に観測したとしたら、アンサンブルが持つ分布(ゆらぎ)によって決まる不均一性が観測されるはずである。例えば、空間干渉性の高いレーザービームのガラス試料からの散乱光は個々のアンサンブルの乱れ(ゆらぎ)を反映して、スペックルパターンを示し^{2),3)}、系は不均一であると認識される。実際的にはこれは系の持つ時間空間スケールと実験手段の時間空間スケールの兼ね合いの問題であり、原理的なものではないと考えることができるが、現実には系は不均一に見えたり、均一に見えたりする訳であるから、無視するわけにはいかないだろう。このようにして、無秩序性は不均一性と結び付く。

ここで考えたことをまとめてみよう。均一・不均一を論じるには、必ず時間空間スケールを規定しなければならない。熱力学的に定義できる2相以上の共存系でも、厳密に言えば、時間空間スケールを規定しなければ論じることはいえない。一相無秩序系においてはこれは「平均」の問題とも大きく関係する。無秩序系の特性時間がわれわれの観測時間より長くなり、時間平均がなされず、アンサンブル平均もできない(もしくは、しない)場合には系のゆらぎ(分布)が不均一性として観測されてくるのである。

3. 不均一性と複雑性

次に不均一性の原因を考えてみよう。2相共存系の場合は、比較的抵抗なく不均一性を考えることができる。問題は無秩序系である。上に述べたように、無秩序系の不均一性は結局ゆらぎの大きさ、速さにより規定されているようである。このゆらぎ、すなわち一相無秩序系における不均一性の原因を「複雑性」をキーワードとして考えてみたいと思う。

最近、「複雑液体」とか「複雑流体」もしくは「ソフトマター」とかいう言葉をよく耳にする。Phys. Rev. E 誌に complex fluids というセクションがあり、それなりに認知された言葉である。これらの言葉は多少ニュアンスの違いはあるが、高分子、液晶、コロイドを含む複雑な系を示しており、今まで物理として取り扱うことができなかった(厄介な)ものを何とか統一的に理解し、物理として普遍的な現象、原理を見い出そうという動きの中から出てきたものである⁴⁾。

複雑性とはどのように定義されるのであろうか？ 米沢氏によると⁹⁾、複雑液体とは「単純な一体描像では把握できない液体」であり、氏の分類に従えば、高分子のように構造がもともと複雑なもの以外に、臨界状態にある系のように環境に由来する複雑さをもつものも仲間に入っている。そのような意味で、「複雑系」を「相互作用が強く、相関が広範囲に及ぶ系」と言い換えてもよいかも知れない。de Gennes によるとソフトマターとは「小さな刺激に対して大きな応答を示す、弱い構造を持つ安定な分子系」¹⁰⁾ということになるが、これも相互作用が相対的に強く、相関が広い範囲に及ぶためと考えれば「複雑液体」と同じ基盤で理解できる。この相関により高分子系などでは構造不均一性が引き起こされ、時として「エントロピーとエンタルピーの微妙なバランスの上にメゾスコピック構造が形成される」¹¹⁾わけである。これが複雑性を不均一性の原因であると考えられる理由である。

動的不均一性についてはどうであろうか。静的構造の不均一性の影響を受けダイナミクスが不均一になるのは当然である。不均一場での反応などはその一つの例であろう。高分子系では高分子そのものがもつ複雑性のためにいろいろな運動モードが存在することはよく知られている。一例としてアモルファス高分子で見られる運動モードを時間空間スケールを軸に模式的に図2に示してある。

系が見かけ上、均一であっても相関が広範囲に及ぶ場合には一つの運動モードのなかに動的不均一性が観測されるようになってくる⁹⁾。例えばガラス転移近傍での α -緩和過程は強い相関により、緩和時間に分布が生じ、モードそのもののなかに不均一性が生じるのである。このことについては後で少し詳しく述べる。

一相無秩序系の不均一性の原因は静的にも動的にも「複雑性」すなわち相関が強くその及ぶ範囲が広いこと

図2 アモルファス高分子で観測される種々の運動モードの時間空間における階層構造

に起因しているようである。もちろんこれも観測時間との兼ね合いによるところが大きい。なにぶんにもわれわれは無限時間での観測はできないのだから。

4. 静的不均一構造

静的不均一性の一例として中性子、光散乱測定で調べたポリビニルアルコールゲルの静的構造について述べる⁹⁾⁻¹¹⁾。この系は多相系である。実験などの詳細は原報を参照していただくとして、不均一性という観点から、空間スケールの小さいほうから大きい方へその構造を眺め、その階層構造を明らかにしていく。散乱法は空間スケールを散乱ベクトル Q でプローブするので、段階的に構造を調べるにはよい方法である。距離 r との関係はだいたい $r=2\pi/Q$ であり、 Q が大きいほど小さい空間スケールを見ることになる。

ポリビニルアルコールは結晶性高分子であるので、ゲルを形成する際の架橋点は微結晶であると考えられる。

図3 ポリビニルアルコールゲル（溶剤はジメチルスルフォキシドと水の混合溶媒）の (a): 広角中性子散乱曲線, (b): 小角中性子散乱曲線 (c): 光散乱曲線のゲル化過程における時間発展

広角中性子散乱で原子オーダーの構造を調べると、結晶構造に対応する Bragg ピークが観測され (図 3(a)), ゲルは微結晶が浮かぶ不均一構造であることが分かる。そのサイズは約 70 Å であり、この空間スケールで系の不均一性を特徴付ける長さとなる。

次にもう少し大きな空間スケールを小角中性子散乱で調べた (図 3(b)). すると、まず微結晶の表面構造が見えてくる。Q が 0.05 から 0.1 Å⁻¹ の範囲で散乱強度 $I(Q)$ は Q^{-4} に比例して減少する。これはポロド則と呼ばれ、この場合、微結晶の界面が滑らかであることを意味する。これは表面フラクタル構造の特殊な場合と考えられる¹²⁾。

さらに、空間スケールを大きくして眺めてみよう。0.05 < Q < 0.01 Å⁻¹ の領域で散乱曲線は Ornstein-Zernike 型の関数で記述できる (図中の点線)。

$$I(Q) = I(0) / [1 + Q^2 \xi^2] \quad (1)$$

ここで ξ は相関長である。このゲルにおいては、この相関長は微結晶の分布により決まっています。最近接微結晶間距離にほぼ対応している。この空間スケールでは系の不均一性を特徴付ける長さは、この微結晶間距離で約 200 Å である。もし、ゲルがこれ以上大きな空間スケールの構造を持たないとしたら、散乱曲線は Q が小さくなるにつれて、(1) 式に従い平坦になるはずである。

さらに大きな空間スケールに目を向けてみよう。散乱曲線は $Q < 0.008 \text{ Å}^{-1}$ で Ornstein-Zernike 関数からずれて、指数則 $I(Q) \sim Q^{-m}$ に従い再び増加をはじめ、より大きな空間スケールの構造が存在することが示唆される。 $Q < 0.008 \text{ Å}^{-1}$ での散乱強度の増加は相分離によると考えられ、それを確かめるために、より大きな空間スケールをプローブできる光散乱測定を行った。均一溶液をゲル化温度にクエンチした直後の光散乱曲線の時間発展が図 3(c) に示してある。散乱曲線は $Q = 5 \times 10^{-4} \text{ Å}^{-1}$ にブロードなピークをもち、ピーク位置 Q_m を変えず、強度だけを指数関数的に増大させる。これはまさに、スピノーダル分解型の相分離の初期過程である。この相分離による不均一構造を特徴付ける長さは $2\pi/Q_m$ ($\approx 10000 \text{ Å}$) である。

ここまで得られたゲル構造に関する情報を図 4 に模式的に示す。このゲル系は多相系であり、階層構造を作る典型的な不均一システムである。そして、重要なことはこの階層構造がゲルの透明性、力学強度などの物性を支配していることである。

5. 動的不均一性

動的不均一性を示す典型的な例としてガラス形成高分子を考えてみる^{3), 13), 14)}。この系は一相無秩序系である。

図 5 に典型的なガラス形成高分子であるバルクのポ

リブタジエンに存在する緩和過程の緩和時間の温度依存性を示す。どのような緩和過程が存在するかを観てみよう。ピコ秒領域に最近発見された「速い過程」が存在する。実体はまだ明らかにされていないが、モード結合理論¹⁵⁾の予想する β -緩和としての議論も盛んである。

「速い過程」より低周波数側に Vogel-Fulcher 型もしくは WLF 型の温度依存性を示す α -緩和が存在する。 α -過程の緩和時間はガラス転移温度 T_g の近傍において急激に長くなる。これは物理的には T_g の近傍で強い分子間相互作用により相関が強く、広くなり、協同運動性が急激に増大し、運動の遅化が引き起こされるためであると考えられる。高温領域では運動の相関が弱いためアレニウス型の温度依存性となる。

$T \approx 1.2 \times T_g$ 付近の温度で、 α -緩和からアレニウス型の温度依存性を示す Johari-Goldstein 過程 (通常、 β -過程と呼ばれている) が分裂する。この過程はあらゆるガラス形成物質に存在するため、他の副緩和のように物質の特定の構造や運動には帰属できず、その実体は明らかではない。

図 4 ポリビニールアルコールゲルの不均一階層構造の模式図

α -過程, Johari-Goldstein 過程, 速い過程

図 5 アモルファスポリブタジエンにおいて観測される 3 つの緩和モード

この3つの過程は高分子だけでなく、ほとんどあらゆるガラス形成物質で観測される。細かく見ると高分子の特異性はあるが、第一次近似としては、これらの緩和過程の起源は高分子そのものの複雑性ではなく、ガラス形成物質の複雑性であると考えべきである。言い方を変え、ガラス転移近傍で、強く広範囲に及ぶ相関により作り出された運動モードの階層性と考えることができよう。

さて、ガラス転移に直接関係した α -過程について考えてみる。上に述べたようにガラス転移温度 T_g の近傍においては分子間相互作用が強く、相関が及ぶ範囲が広い、協同運動性が強く、運動は不均一になると考えられる。実際、 α -過程を光子相関法で測定すると、その自己相関関数 $g^{(1)}(t)$ は単純指数関数では記述できなくなり、伸張指数関数もしくはKWW式と呼ばれる次式で記述される⁹⁾。

$$g^{(1)}(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (0 < \beta < 1) \quad (2)$$

この式は高分子系だけでなく多くの複雑系の緩和現象を記述する。その解釈はいくつかあるが、その中の一つに、全体の緩和を緩和時間の分布を持つ指数関数型の緩和の和として考えるものがある。定性的には指数 β が小さいほど緩和時間の分布が広いことになる。緩和時間 τ の逆数 Γ の分布を $L(\Gamma)$ とすると自己相関関数 $g^{(1)}(t)$ は

$$g^{(1)}(t) = \int \exp(-\Gamma t) L(\Gamma) d\Gamma \quad (3)$$

となり、実験から $g^{(1)}(t)$ を求め、逆ラプラス変換すると緩和時間の分布 $L(\Gamma)$ が求まる。この分布は1つの運動モード中の不均一性と考えることができる。一般に温度が上がると分布は段々狭くなっていく。これは熱運動が強くなるため、相対的に分子間の相関が弱くなり、その及ぶ範囲が狭くなるためである。

ガラス形成物質には、さらに大きく遅いゆらぎが観測される。通常散乱法は平均的性質をみるのであるが、ガラス転移温度近傍の高分子やゲルのように系のゆらぎが非常に大きく、ゆっくりになると空間干渉性の高いレーザービームなどでは、系内でのゆらぎ、すなわち不均一な構造を反映して散乱された光がランダムな模様(スペckル)を作る。これは系内のゆらぎの個別的観測であり、一相無秩序系が平均されず不均一系として認識されているためである。図6にスペckルの時間変化の一例を示す。不均一構造が時間とともにゆらぐのが分かる。この種の研究はまだ始まったばかりで、確立しているとは言いがたいが、今後大きく期待ができる。

6. おわりに

ここでは高分子の不均一性、特に一相無秩序系における不均一性について考えてみた。そして、その不均一性

図6 ガラス形成高分子ポリメチルパラトルエンシロキサン(PPS)の散乱光強度のゆらぎ(スペckル)の時間変化

の原因を複雑性に求めた。正直なところ、ここで述べた複雑性の概念は確立されたものでなく、これから確かめていくべき、もしくは、育てていくべき概念である。実験的にも今まで、考えもつかなかったものが仲間に入ってくるかも知れない。その意味で、この分野はいくつかの紆余曲折はあるだろうが、ますます発展していく分野であると期待される。

謝辞 本稿をまとめるにあたり有益な議論をしていただいた梶慶輔教授、図の作成を手伝ってもらった竹下宏樹君に感謝する。

文 献

- 1) P. L. Fehder: *J. Chem. Phys.*, **50**, 2617 (1969)
- 2) 山下友義: 高分子, **44**, 746 (1995)
- 3) T. Kanaya, A. Patkowski, E. W. Fischer, J. Seils, H. Glaeser, K. Kaji: *Acta Polym.*, **45**, 37 (1994); *Macromolecules*, in press
- 4) 例えば、「複雑液体の物理」, 固体物理, **29** (1994)
- 5) 文部省科学研究費重点領域研究「複雑液体における協力現象」, ニュースレター, No. 1 (1995)
- 6) P. G. de Gennes: ノーベル賞受賞講演要旨 (1991)
- 7) D. Richter: International Conference on Neutron Scattering (ICNS '94, Sendai), to appear in *Physica B*
- 8) 例えば, *Disordered Effects on Relaxational Process, Glass, Polymer, Proteins*, ed. R. Richert, A. Blumen, (Springer, Berlin, 1994)
- 9) M. Ohkura, T. Kanaya, K. Kaji: *Polymer*, **33**, 3386 (1992)
- 10) T. Kanaya, M. Ohkura, K. Kaji, M. Furusaka, M. Misawa: *Macromolecules*, **27**, 5609 (1994)
- 11) T. Kanaya, M. Ohkura, H. Takeshita, K. Kaji, M. Furusaka, H. Yamaoka, G. D. Wignall: *Macromolecules*, **28**, 3168 (1995)
- 12) 恩田智彦: 高分子, **44**, 744 (1995)
- 13) T. Kanaya, T. Kawaguchi, K. Kaji: *J. Chem. Phys.*, **98**, 8262 (1993)
- 14) E. Roessler, A. P. Sokolov, P. Eiermann, U. Warschewski: *Physica A*, **201**, 237 (1993)
- 15) W. Goetze: in *Liquid, Freezing and Glass Transition*, ed. J. P. Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Justin, (North-Holland, Amsterdam, 1991), pp. 287