

空間不均一を伴う高分子系のマイクロからマクロにわたる動力学理論

東北大学大学院理学研究科・教授 川勝年洋

空間不均一な高分子濃厚系やミセル系の平衡構造および粘弾性特性を記述するために、異なるスケールでのモデル化を組み合わせたマルチスケールモデルを開発した。具体的な対象として、紐状ミセルの粘弾性のマイクロなハイブリッドモデルおよび流動場を用いたモデルや、環状高分子系の配位の平衡分布、液晶エラストマーや膜構造の相転移などを解析した。

1. 紐状ミセルの粒子・連続場ハイブリッド・シミュレーション (M.Toda and T.Kawakatsu)

界面活性剤の自発的会合により得られる紐状ミセルは、分裂と再結合を繰り返すことでミセル鎖間の絡み合いを緩和させ、絡み合い高分子系とは著しく異なる粘弾性特性を示す。このような紐状ミセル溶液を効率よくモデル化するために、ミセル成分を粒子で表現し、溶媒成分を連続場で表現するという粒子・連続場ハイブリッドモデルを開発した。このモデルを用いることで、ミセル成分の絡み合い緩和過程を詳細に扱いつつ、長距離の流体力学的相互作用を適切に採り入れることが可能である(図 1)。大規模なシミュレーションによりパーコレート濃度近傍においてミセルのサイズ分布がベキ分布に従うことも確認した(図 2)。

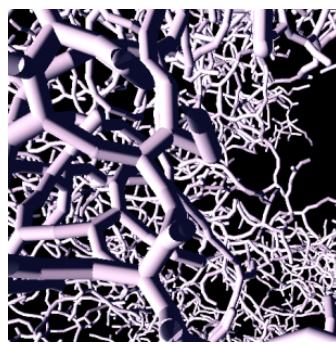
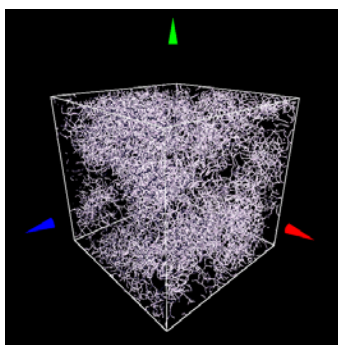


図 1 (a) パーコレート濃度近傍における最大サイズのミセル構造と (b) その拡大図。

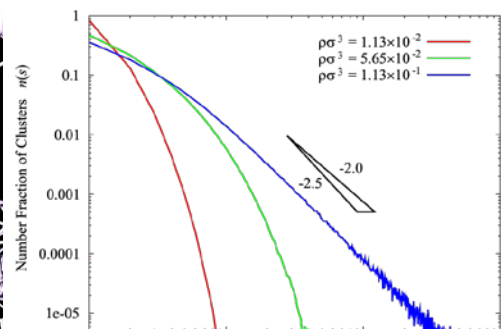


図 2 ミセルサイズの分布. 上から順にミセルの数密度が増加している。

2. 流動誘起相分離現象と熱力学相転移との類似性(K.Sato, X.-F.Yuan and T.Kawakatsu)

紐状ミセルなどの複雑液体に高速ずりをかけると、ある速度領域でずり速度の高い領域と低い領域とに分離するシアバンドという現象が知られている。このような現象は平衡から遠い現象であるにもかかわらず、熱力学での一次相転移とよく似た舞いを示す。例えば、応力-ずり速度曲線での応力平坦部の出現や一様流の準安定性などがそれである。これらの類似性は平衡から遠いシステムにも自由エネルギーのような量が存在することを示唆する。我々はこの予想をよりどころに、シアバンディングを定性的によく再現するある力学的な構成方程式(拡散項付き

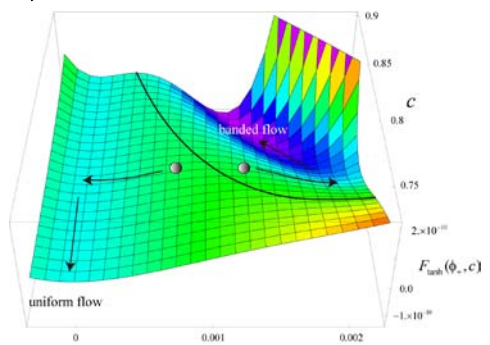


図 3 シアバンディングを記述する力学的構成方程式 (DJS 方程式) から抽出されたポテンシャル量。

Johnson-Segalman (DJS) 方程式)から出発し、方程式の持つ臨界点近傍で方程式の自由度を縮約し、その力学的な構成方程式から自由エネルギーに相当するある量を抽出した[1]。これ

によりシアバンディングと熱力学での相分離との類似性を、少なくとも臨界点近傍に限って立証した。非平衡相分離現象の熱力学的フレームでの理解の発展が今後期待される。

3. 環状高分子系の統計力学とシミュレーション (T. Deguchi)

3.1 線形高分子のシータ溶液中の環状高分子鎖のモノマー間の距離分布関数[2]

対応する線形高分子のシータ温度において、溶液中の一本の環状高分子鎖の中の二つのモノマー間の距離の分布関数を、結び目不変量を用いた数値シミュレーションにより数値的に求めた。そして、分布関数を良く表す現象論的式を統計的単位の個数 N に対して $N=300, 800,$ そして 1000 の場合に導いた。どの N の場合にもこの式はカイ二乗検定の意味でデータ点に良く適合した。この結果、環状高分子の動径分布関数や散乱関数などに対する解析的に求めることができる。特に、 q が大きい場合の散乱関数の漸近的振る舞いを厳密に導くことができる。この結果は将来、実験と比較する際に重要であると考えられる。

3.2 結び目の生成確率における重合度依存性の解析[2]

環状高分子をランダムに合成した場合に与えられた結び目が生じる確率を、その結び目の生成確率とよぶ。環状高分子の理論的モデルとしてランダムポリゴンを採用し、排除体積がない場合とある場合の両方に対して、結び目不変量を用いた数値シミュレーションにより、結び目の生成確率を数値的に求めた。ここで環状高分子は統計的単位 N 個のランダムポリゴンに対応し、 N の範囲は 50 から 1000 程度まで変化させた。従来よりもはるかに高い精度で求め、結び目確率を N の関数として近似した。その結果、従来用いていた公式はカイ二乗の数値に関して良く適合し、さらに複合結び目に対する結び目確率はそれを構成する素な結び目に対する結び目確率から予測できることが判明した。

3.3 環状高分子メルト中の環状高分子の慣性半径の重合度依存性[3]

環状高分子の高分子溶融体（メルト）中の一本の環状高分子鎖の慣性半径の示す重合度依存性をモンテカルロシミュレーションで調べ、重合度が十分に大きい場合、そのスケーリング指数が $1/3$ になることを明らかにした。そして自己無同着な理論により、この指数の値が $1/3$ であることを説明した。この結果は従来の予想と異なっており、メルトの中のトポロジー効果が自明でないことを示唆する。

4. 液晶エラストマーおよび界面活性剤膜の相転移 (R.Tagawa, Y.Oya, K.Sato and T.Kawakatsu)

液晶エラストマーにおける液晶相違転移と体積相転移の競合および高分子の影響の下での界面活性剤膜の形状転移を、複数の連続場モデルを組み合わせたハイブリッド描像を用いて解析した。

<参考文献>

- [1] K. Sato, X.-F. Yuan and T. Kawakatsu, Eur. Phys. J. E, in press.
- [2] Y. Akita, Master thesis (in Japanese), Ochanomizu Univ., Feb. 2010.
- [3] J. Suzuki, A. Takano, T. Deguchi and Y. Matsushita, J. Chem. Phys. 131, 144902 (2009).