

## 二成分混合溶媒の液-液相分離臨界点近傍での 高分子鎖に関する理論的研究

(豊橋技科大, JST-CREST) ○墨 智成, 関野 秀男

### 【はじめに】

混合溶媒の液-液相分離臨界点近傍での高分子鎖の振る舞いは、古くから de Gennes [1, 2]等によって議論されている。de Gennes は当初、高分子鎖は臨界点近傍において凝縮すると発表[1]したが、その後、その予測は修正されて、収縮した後、元のサイズに回復する事を示唆する理論[2]が発表された。それ以降、多くの実験的研究により、臨界点近傍での高分子の凝縮が支持されてきた。

我々は先行研究において、液体の密度汎関数理論(DFT)に基づく溶媒効果を考慮した高分子鎖の有効ハミルトニアン法を、単一流体の気-液相転移の臨界点近傍における高分子鎖に適用し、高分子鎖が膨張する事を示した[3]。これは我々が知る限り、超臨界流体中での高分子膨張を指摘した初めての理論予測である。この現象は西川等[4]によって観測された、超臨界 CO<sub>2</sub> 流体中での高分子薄膜の膨潤の駆動力として解釈できる。最近、Grabowski 等[5]によって、蛍光相関分光法を用いた高分子の一分子観測により、流体力学的慣性半径が臨界点近傍で劇的に増大する事が示された。本研究では、DFT に基づく有効ハミルトニアン法を二成分混合流体中での高分子鎖に適用し、液-液相分離臨界点近傍における膨潤現象が観測されるかどうかについて検証する。また、そのメカニズムを明らかにする。

### 【理論と計算方法】

長波長の大きな密度揺らぎが存在する流体中での高分子シミュレーションは様々な困難を伴う。我々はこの問題に適用可能な手法として、溶媒効果を考慮した有効ハミルトニアン法を提案した[3]。本手法では溶媒効果は以下の高分子のモノマー間に働く溶媒誘起対ポテンシャルによって記述される。

$$\hat{W}_{pp}(k) = \frac{1}{2\beta} \sum_{a=1}^{n_s} \sum_{b=1}^{n_s} \hat{\sigma}_{pp}^{-1}(k) \hat{h}_{pa}(k) n_a^0 \hat{C}_{ab}(k) n_b^0 \hat{h}_{bp}(k) \hat{\sigma}_{pp}^{-1}(k) \quad (1)$$

ここで、 $\hat{\sigma}_{pp}(k)$ は高分子の分子内相関関数、 $\hat{h}_{pa}(k)$ は高分子-溶媒間対相関関数、 $n_a^0$ は溶媒  $a$  の数密度、 $\hat{C}_{ab}(k)$ は純溶媒の直接相関関数である。溶媒和の効果は $\hat{h}_{pa}(k)$ を通して考慮される。 $\hat{h}_{pa}(k)$ は高分子-溶媒混合液のDFTに基づく積分方程式を解く事により決定する。その積分方程式には、 $\hat{\sigma}_{pp}(k)$ が含まれるので、 $\hat{W}_{pp}(k)$ による有効ハミルトニアンの下での高分子鎖シミュレーションによる $\hat{\sigma}_{pp}(k)$ と $\hat{h}_{pa}(k)$ に関する積分方程式は自己無撞着に解く必要がある。

高分子のモデルには64個のレナード・ジョーンズ(LJ)粒子が自由連結された鎖状分子を採用する。また、二成分混合溶媒のモデルとして、大きさとポテンシャルエネルギーが若干異なる二種類のLJ粒子による混合流体を用いた。ただし、液-液相

分離を実現するために、異なる溶媒分子間の引力を 0.7 倍にスケールしてある。

高分子の選択的親溶媒性の寄与を調べるために、高分子-溶媒間 LJ 相互作用として、次の二種類を用意した。

モデル A：選択的親溶媒性がほとんどない場合

モデル B：選択的親溶媒性が強い場合。

この二種類のモデルに対して、溶媒分子の数密度を一定に保ったまま、液-液相分離の臨界温度よりわずかに高温側の等温線に沿って、モル分率を変化させながらシミュレーションを行い、高分子鎖の構造変化について調べた。

### 【結果と考察】

図 (a) にモデル A (白丸) およびモデル B (黒丸) による慣性半径  $R_g$  の溶媒  $s_1$  のモル分率  $X_{s_1}$  依存性を示す。今回用いた溶媒モデルの液-液相分離の臨界モル分率はおおよそ  $X_{s_1} = 0.6$  である。モデル A の  $R_g$  は臨界点近傍においてでも、特別な変化は見られない。一方、モデル B の  $R_g$  は  $X_{s_1} = 0.6$  付近で増大する事から、高分子は臨界点近傍において膨潤している事分かる。

図 (b) に  $h_{pa}(r)$  の体積積分によって与えられる Kirkwood-Buff パラメータ  $G_{pa}$  のモル分率依存性を示す。○と△はモデル A における溶媒  $s_1$  および溶媒  $s_2$  の  $G_{pa}$  を示す。また、●と▲はモデル B に対する  $s_1$  および  $s_2$  の  $G_{pa}$  である。選択的親溶媒性が小さいモデル A では、臨界点近傍でも目立った変化は見られないが、選択的親溶媒性が強いモデル B では、 $s_1$  は高分子周りに凝縮し、 $s_2$  は高分子周りから排除されていることが分かる。

以上の結果から、選択的親和性の強い高分子鎖は、膨潤する事により、局所的液-液相分離の核として臨界流体の揺らぎを増大し、それにより溶媒和自由エネルギーを低下させていると考えられる。これは単一流体中での気-液臨界点近傍での高分子膨張と同一のメカニズムであり、高分子膨張は臨界点近傍での普遍的な振る舞いであると言える。

### 【参考文献】

- [1] P.-G. de Gennes, J. Phys. (Paris) **37**, L59 (1976).
- [2] F. Brochard and P.-G. de Gennes, Ferroelectrics **30**, 33 (1980).
- [3] T. Sumi and H. Sekino, J. Chem. Phys. **122**, 194910 (2005).
- [4] T. Koga *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 125509 (2002).
- [5] C. A. Grabowski and A. Mukhopadhyay, Phys. Rev. Lett. **98**, 207801 (2007).

