

## 1. 背景

元来、高分子物理の分野では、一般に気-液および、液-液相分離の臨界点近傍において、高分子は凝縮すると考えられてきた。しかし近年、当研究室での理論的研究により、気-液相転移の臨界点近傍では、高分子が膨張する可能性が示唆された[1]。これは、臨界点近傍における密度揺らぎによる現象である事が明らかとなった。

以上のことに関して、我々は、筑波の PF において、放射光を用いた実験を行い、ポリエチレンにおいて、このような現象が実際に観測されるのか調べる予定である。

## 2. 目的

液-液相分離は気-液相分離において気泡であった部分を、他の溶媒に置き換えた状態に対応する。

本研究では、この液-液相分離の臨界点近傍において、高分子-溶媒間相互作用の強さを变化させたときに、高分子がどのような振る舞いをするかを、2種の溶媒分子の分布に基づき系統的に解析する。

## 3. 計算方法

本研究では、2成分混合溶媒のモデルとして、Lennard-Jones(LJ)流体を用いる。溶媒 2( $S_2$ )の大きさは溶媒 1( $S_1$ )の大きさの約 1.2 倍とする。高分子には溶媒分子 2 と同直径を持つ、セグメントが自由連結されたモデルを採用した。また、高分子-溶媒間相互作用には次に示す 3 通りの LJ ポテンシャル(LJP)を用いた。

高分子-溶媒間相互作用の引力 :  $S_1 > S_2$ ,  $S_1 < S_2$ ,  $S_1 = S_2$

超臨界流体中の高分子の振る舞いを考えるには、高分子だけでなく周りの全ての溶媒分子の自由度も考えなくてはならない。しかし、溶媒分子全ての自由度を考慮するには、膨大な計算コストが要求される。本研究では、溶媒効果を考慮した高分子の有効ハミルトニアンを用いて効率的に高分子シミュレーションを行う。

## 4. 結果

図 1 にケース 1 ~ 3 の慣性半径の温度依存性を示す。横軸は温度、縦軸は慣性半径を表す。 $S_1$  と  $S_2$  の大きさに差があるケース 1 と 2 では、臨界点近傍(左端)に近づくほど高分子が膨張しているのが分かる。

また、 $S_1 = S_2$  の大きさに殆ど差がないケース 3 では高分子の顕著な膨張は見られなかった。

図 2 に臨界点近傍、図 3 に臨界点から高温側に離れた状態点での各溶媒分子の分布を示す。縦軸が分布、横軸が高分子と溶媒分子との距離を表している。図 2 よりケース 1 の場合、高分子付近に溶媒 1 が多く分布している。ケース 2 は溶媒 2 が高分子付近に多く分布している。共に一方の溶媒分子が高分子に近づき、もう一方の溶媒分子は遠ざかっているという特徴が見られる。一方、溶媒 1 と溶媒 2 の分布に差が無ければ、臨界点近傍においても高分子は膨張しないことがケース 3 から示される。高分子の膨張が見られない状態でのシミュレーションである図 3 では、ケース 1 ~ 3 いずれの場合も、図 2 で見られたような高分子による溶媒の顕著な凝集・排除は見られない。

以上のことから、臨界点近傍での高分子の挙動には溶媒分子の分布が大きく関わることが分かる。

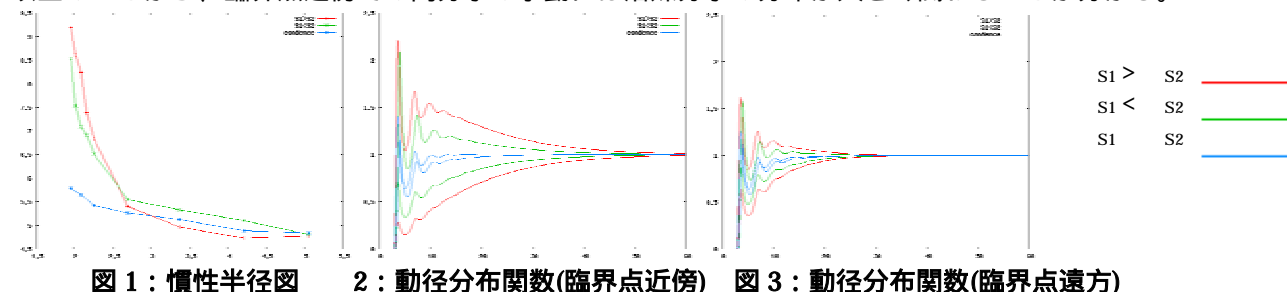


図 1 : 慣性半径図      2 : 動径分布関数(臨界点近傍)      3 : 動径分布関数(臨界点遠方)

## 5. まとめ

液-液相分離の臨界点近傍での高分子は、臨界点に近づくほど膨張が顕著に見られ、気-液相分離でのシミュレーションと同様な振る舞いを見ることが分かった。

また、一方の溶媒の分布が高分子の付近に多く分布し、もう一方の溶媒の分布が遠くに多く分布する程、高分子は大きく膨張することが明らかとなった。

[1]. T.Sumii and H.Sekino, J.Chem.Phys122, 194910(2005)