

平行板間に閉じ込められた高分子溶融体の緩和モード解析

防衛大学校 萩田 克美
慶應義塾大学 理工学部 高野 宏

1 はじめに

最近の実験報告によると、高分子濃厚系を平面状の空間に閉じ込めた場合には、表面の効果により高分子鎖の緩和が少し早くなる結果が報告されている。[1] この事実は、高分子鎖の運動が制約されることで緩和が遅くなるという単純な直感は成り立っていないことを意味する。平面状の空間に短い高分子鎖からなる高分子溶融体を閉じ込めたシミュレーションで、高分子鎖の緩和が少し早くなることが確認されている。[2, 3, 4, 5] これらのシミュレーションで扱っている高分子鎖は短く、同じ体積分率のバルクの場合に互いに絡まりあうほど長くない。本研究では、同じ体積分率のバルクの場合に互いに絡まりあうような長い高分子鎖を扱い、そのような高分子鎖を平面状の空間に閉じ込めた場合にどのように緩和時間が変化するのかについて、計算機実験を行う。

本研究では、2枚の平行な板の間に閉じ込められた多数本の高分子鎖のシミュレーションを行い、高分子鎖の位置座標の時間相関関数を解析することで高分子鎖の緩和時間を調べる。なお、本研究のシミュレーションでは、 x, y -面に平行な2枚の斥力壁を配置し、 x, y 方向には周期境界条件を課した箱の中に、多数本の高分子鎖を置いたを扱っている。

1本の孤立高分子鎖を高分子鎖の端点間距離よりも十分に小さい間隔の平行な板の間に閉じ込めた場合については、高分子鎖の糸まり（ブロップ）描像に基づくスケーリング理論 [6] から、二次元平面上の高分子鎖のように振舞うと考えられている。これまでに、われわれの研究で最長緩和時間 τ のセグメント数 N 依存性が二次元平面上の1本の高分子鎖と同じ $\tau \propto N^{2.5}$ を示すことを確かめている。[7]

多数本の高分子鎖が存在する場合は、高分子鎖の長さと平行な板の間隔（ブロップの大きさ）の関係に加えて、濃度に応じた絡まりあい点の間の距離と平行な板の間隔の関係も、挙動に影響を与える。同じ濃度で同じ高分子鎖のバルク中の慣性半径よりも十分に小さい幅の2枚の平行な板の間に閉じ込められた場合に、孤立鎖の場合と同じようにブロップ描像が成り立つならば、高分子鎖からなる高分子溶融体は、二次元平面上の高分子溶融体のように振る舞うことが期待される。二次元平面上の高分子溶融体を構成する1本の高分子鎖の最長緩和時間のセグメント数 N 依存性は、Binderらにより $\tau \propto N^2$ と報告されてい

る [8] ことから、絡まりあう高分子鎖のバルクの場合の $\tau \propto N^{3-3.5}$ の振る舞い [9] に比べ、べき的に緩和が早くなることが期待される。なお、面積分率 0.5 の系で、セグメント数を $N = 32 - 512$ 範囲とした二次元平面上の高分子溶融体の緩和時間に関する我々のシミュレーション結果は $\tau \propto N^{2.1}$ であった。

本研究では、1本の高分子鎖の長さ (N) を大きくしたり、平行板の間隔 (W) を小さくしたりした場合に、平行な板の間に閉じ込められた1本の高分子鎖の動的な性質が、二次元平面上の高分子鎖のように振舞うかどうかについて確かめる。

2 モデルと解析方法

本研究では、高分子鎖のモデルとして、bond fluctuation 模型 [10] を利用し、系としては z 軸に垂直な剛体壁を間隔 W で平行に配置し、 x, y 軸方向に周期的境界条件を課した $L \times L \times W$ の立方格子を考える。高分子鎖の1つのセグメントは $2 \times 2 \times 2$ の格子点を占め、多数本の高分子鎖がこの $L \times L \times W$ の大きさの箱の中に配置されている場合について考える。ここで、各高分子鎖が周期境界条件による自分自身の像と接触しないように十分大きい L を選ぶ。高分子鎖は、 N 個のモノマーからなり、 k 番目の高分子鎖の配置は、 N 個の格子点 $(\mathbf{r}_{k,1}, \mathbf{r}_{k,2}, \dots, \mathbf{r}_{k,N})$ で表現される。すべてのモノマーは、重ならず、 $i \neq j$ または $k \neq l$ を満たすすべての i, j, k, l に関し $|\mathbf{r}_{k,i} - \mathbf{r}_{l,j}| \geq 2$ である。緩和モードと緩和率は、系の時間発展演算子の固有値問題と等価な変分問題を解くことで得られる。[7, 9, 11, 12] いま、濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖に関する x, y -方向の緩和に興味がある。従って、以降では、1本の高分子鎖のみを考え、高分子鎖の番号を省略し、 $\mathbf{r}_{k,i}$ を \mathbf{r}_i のように書く。また、 x, y -方向のみに着目することから、 \mathbf{r}_i を平行な成分 $\mathbf{r}_i^{\parallel} = (x_i, y_i)$ と垂直な成分 $\mathbf{r}_i^{\perp} = z_i$ とに分け、平行な成分のみについて考える。緩和モード \mathbf{X}_p^{\parallel} の試行関数として、 $\mathbf{X}_p^{\parallel}(Q) = \sum_{i=1}^{N'} f_{p,i}^{\parallel(n)} \bar{\mathbf{R}}_i^{\parallel(n)}(t_0/2; Q)$ を用いる。ここで、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{\parallel(n)}$ は、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{\parallel(n)}$ の x, y -成分をあらわし、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{\parallel(n)}(t) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \mathbf{R}_{(i-1)n+k}$ 、 $N = nN'$ 与えられる。 $\mathbf{R}_j = \mathbf{r}_j - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$ は、 j 番目のモノマーの重心からの相対的な位置ベクトルである。 $\bar{\mathbf{R}}_i^{\parallel(n)}(\tau; Q)$ は、配置 $Q = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ から出発し、 τ だけ時間発展した後の $\bar{\mathbf{R}}_i^{\parallel(n)}$ の期待値を表している。パラメータ t_0 は、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{\parallel(n)}$ に含まれる速い緩和モードの相対的な比率を小さくするためのものである。[12] シミュレーションで求めた時間相関行列 $C_{i,j}^{\parallel(n)}(t) = \frac{1}{2} \langle \bar{\mathbf{R}}_i^{\parallel(n)}(t) \cdot \bar{\mathbf{R}}_j^{\parallel(n)}(0) \rangle$ に対する一般化固有値問題 $\sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{\parallel(n)}(t_0 + \tau) f_{p,j}^{\parallel(n)} = \exp(-\lambda_p \tau) \sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{\parallel(n)}(t_0) f_{p,j}^{\parallel(n)}$ を、直交条件 $\sum_{i,j=1}^{N'} f_{p,i}^{\parallel(n)} C_{i,j}^{\parallel(n)}(t_0) f_{q,j}^{\parallel(n)} = \delta_{p,q}$ の下で解くことで、 p 番目に遅い緩和モードを表す変分パラメータ $f_{p,i}^{\parallel(n)}$ と対応する緩和率 λ_p を評価することができる。[11, 12] このようにして評価した緩和モードの時間相関関数は $\frac{1}{2} \langle \mathbf{X}_p^{\parallel}(t) \cdot \mathbf{X}_q^{\parallel}(0) \rangle \simeq \delta_{p,q} \exp(-\lambda_p t)$ と振る舞うと考えられる。緩和モードから位置への逆変換は、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{\parallel(n)} \simeq \sum_{p=1}^{N'-1} \tilde{g}_{i,p}^{\parallel(n)} \mathbf{X}_p^{\parallel}(Q)$ と与えられ、 $\tilde{g}_{i,p}^{\parallel(n)} = \exp(\lambda_p t_0/2) \sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{\parallel(n)}(t_0) f_{p,j}^{\parallel(n)}$ である。時間相関関数 $C_{i,j}^{\parallel(n)}(t)$ は、 $t \geq t_0$ に対し、 $C_{i,j}^{\parallel(n)}(t) \simeq \sum_{p=1}^{N'-1} \tilde{g}_{i,p}^{\parallel(n)} \tilde{g}_{j,p}^{\parallel(n)} \exp(-\lambda_p t)$ と再構成することができる。

3 結果

x, y -方向に周期境界条件を課し、 z 軸に垂直な2枚の斥力壁で拘束された三次元空間中の多数本の高分子鎖の bond fluctuation 模型を用いたモンテカルロ・シミュレーションを行った。本研究のシミュレーションで用いたパラメータについて、高分子鎖のモノマー数 N は、 $N = 32, 64, 128, 256, 512$ とし、平行な板の間隔 W は、 $W = 8, 16, 32, 64$ とした。また、上記に加えて、長い高分子鎖が薄い空間に閉じ込められた場合の予備的な計算結果を得るために、 $W = 8$ で $N = 1024$ の場合についても扱った。周期境界条件の箱の一辺の大きさ L の値については、 $W = 8, 16$ の場合に $L = 256$ 、 $W = 32, 64$ の場合に $L = 128$ を用いた。この $L \times L \times W$ の箱の中に、体積分率が $\phi = 0.5$ となるように、高分子鎖を配置した。高分子鎖の初期配置の作成は、最初に $N = 3$ の高分子鎖 (trimer) を分布させ、高分子鎖を動かしながら両端を成長させていく方法で行った。 x, y -方向についての緩和モードと緩和率分布を評価するために、シミュレーション中に、粗視化したモノマーの x, y -方向の位置座標の時間相関行列を計算した。上記の時間相関関数を用いて、規格直交化条件の下で一般化固有値問題を解くことで、緩和モードと緩和率を評価した。

平行な板に閉じ込めた高分子鎖の静的な性質として、 x, y -方向の位置座標から計算される慣性半径の2乗 R_g^2 と端点間距離の2乗 R_e^2 について調べた。平行な板の間隔 W が8の場合について、 R_g^2 と R_e^2 は、共に $N^{1.09}$ に比例していた。二次元平面上の高分子溶融体中の1本の高分子鎖の R_g^2 と R_e^2 は、共に N に比例すると考えられていることから、この結果から、平行な板の間に閉じ込められた高分子溶融体は、二次元平面上の高分子溶融体のように振舞っていると考えることに明らかな矛盾はない。なお、平行な板の間に拘束されていない三次元空間中の高分子溶融体中の1本の高分子鎖の R_g^2 と R_e^2 も、共に N に比例すると考えられ、われわれの研究 [9] で、 R_g^2 と R_e^2 は、共に $N^{1.04}$ に比例する結果が得られている。このことから、慣性半径や端点間距離の振る舞いでは、二次元平面上の高分子溶融体中の1本の高分子鎖と、平行な板の間に拘束されていない三次元空間中の高分子溶融体中の1本の高分子鎖を区別することはできない。

τ/N^3 対 N の両対数プロットを図1に示す。 N が約100よりも小さいところでは、最長緩和時間 τ の N 依存性は、 W によらずほぼ同じであり、 W が小さいほど τ がわずかに大きくなっていることがわかる。これは、平行な板の間に閉じ込められたことにより高分子鎖の動きが制約されたためと考えられる。一方、 N が約100よりも大きいところでは、 W が小さいほど、 τ は急激に小さくなっている。最長緩和時間 τ の N 依存性が $\tau \propto N^\alpha$ に従っているとみなして、 $N = 256, 512$ で N に対する冪指数 α を評価すると、 $W = 8$ の場合、 $\alpha \simeq 2.8$ 、 $W = 16$ の場合、 $\alpha \simeq 3.0$ であった。これらは、平行な板の間に閉じ込められていない場合の $\alpha \simeq 3.5$ に比べると明確に小さい値である。 W を ∞ から小さくしていった場合のこの α の変化は、三次元的挙動から二次元的挙動への移り変わりである解釈することが期待できる。しかしながら、 $W = 8$ で $N = 512, 1024$ の場合の結果を用いると、 $\alpha > 3$ となり、二次元的な挙動への単純な移り変わりでは理解できなさそうである。

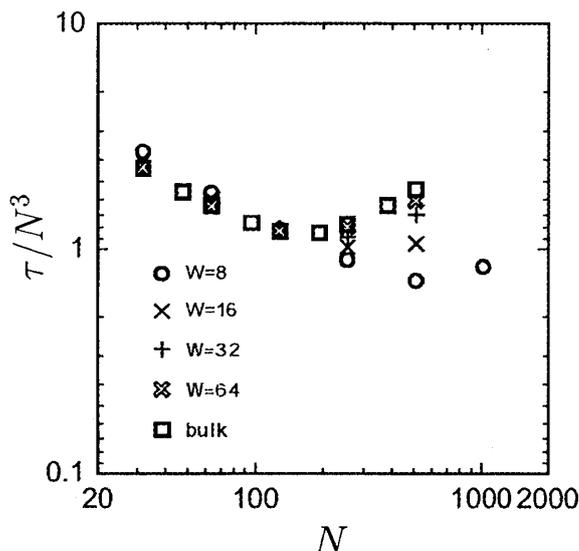


図 1: τ/N^3 対 N (セグメント数) の両対数プロット。

次の章では、 $W = 8$ の間隔の平行な板による空間中に存在する 1 本の孤立高分子鎖の系から出発し、高分子鎖の本数 M (濃度に対応) を体積分率 0.5 まで増加させていった場合に、最長緩和時間 τ 等の動的性質がどのように移り変わるかについて明らかにしていく。

4 平行板の間隔が一定で高分子鎖の濃度を変えた時の挙動

前章と同様に、 x, y -方向に周期境界条件を課した $L \times L \times W$ の箱の中に、高分子溶融体が閉じ込められている場合を考える。ここでは、高分子鎖の長さ N と平行な板の間隔 W を一定値 ($N = 512, W = 8$) としたままで、高分子鎖の濃度 (本数) を、1 本からスタートして増やしていった場合に、平行な板の間に閉じ込められた孤立高分子鎖の挙動から、前章で得られた (平行な板の間に閉じ込められた高分子溶融体の) 挙動へと、どのように変化していくかについて調べる。

x, y -方向の位置座標から計算される慣性半径 R_g^2 と端点間距離 R_e^2 の本数 M に対する振る舞いは、図 2(a) に示すとおりであった。本数 M が増加するにつれ、高分子の広がりが増え、 R_e^2/R_g^2 が制限されている様子が見られる。 R_e^2/R_g^2 に着目すると、 M が大きいところでは、 $R_e^2/R_g^2 \approx 6$ であり、三次元濃厚系の値とほぼ同じになっていた。より詳細に、広がり指数 ν の M に対する変化を見るために、 x, y 方向の位置座標から $S(q) = (1/N) \sum_{j=1}^N \exp(iq \cdot \mathbf{r}_j^{\parallel})$ の定義に従い計算される散乱関数 $S(q)$ の振る舞いについて調べた。拘束されていない孤立高分子鎖の場合は、 q の中間的な領域で $S(q) \propto q^{-1/\nu}$ と振る舞うことが知られている。二次元孤立高分子鎖の場合は、 $\nu = 3/4$ であることから $S(q) \propto q^{-4/3}$ 、濃厚系の場合は、 $\nu = 1/2$ であることから $S(q) \propto q^{-2}$ と振る舞うことが知られている。 $S(q)$ 対 q の両対数プロットを図 2(b) に示す。 $M = 1$ の場合には $\nu \approx 3/4$ であり、 $M = 8, 16, 32$ では q が小さくなるに

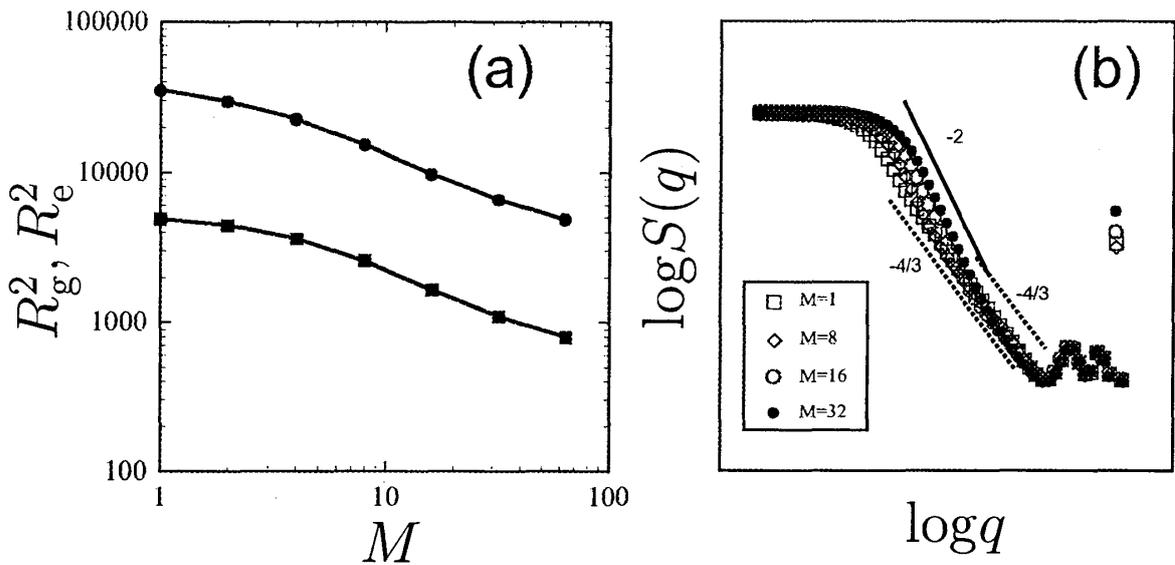


図 2: (a) R_g^2, R_e^2 対 M (本数) の両対数プロット。(b) $S(q)$ 対 q の両対数プロット。

つれ $\nu \simeq 3/4$ から、 $\nu \simeq 1/2$ へと移り変わっていることが読み取れる。これは、小さなスケールでは二次元の孤立高分子鎖の振る舞いを、大きなスケールでは濃厚系の振る舞いを示すことを示唆している。なお、 M が大きくなるにつれて、クロスオーバーの閾値 q の値が大きくなっているように見える。

λ_p 対 p の両対数プロットを図 3 に示す。 $M = 1$ の場合は、二次元の緩和率スペクトルの

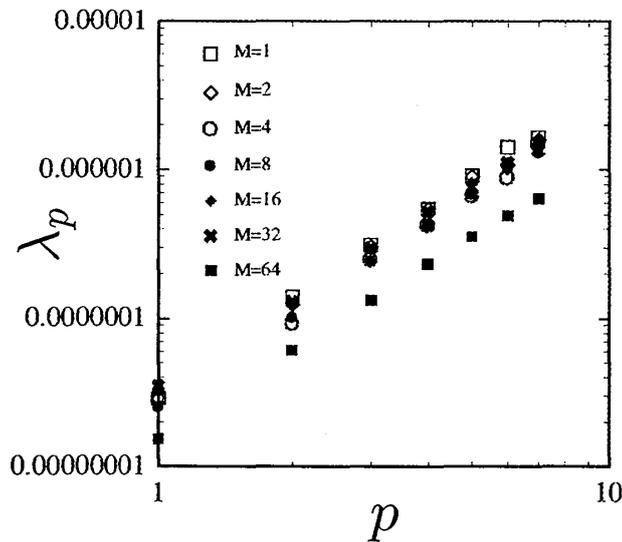


図 3: λ_p 対 p の両対数プロット。

振る舞い $\lambda_p \propto p^{2.5}$ を示している。 M が大きくなるにつれ、緩和率は大きくなるとともに、緩和率 λ_p の p 依存性は徐々に弱くなり、 $\lambda_p \propto p^2$ のように振る舞っている。 p 依存性のわ

ずかな違いから、三次元濃厚系の振る舞いに近づいていると見なすこともできるが、決定的ではない。今後、二次元平面上の高分子溶融体に近づくと考える際の仮定であるブロップ描像がうまく成り立っているかについて直接的に確かめるために、垂直方向の挙動を調べる必要があると考えられる。また、最小緩和率については、 M が 32 以下では最小緩和率の値はほぼ同じ値であり、 $M = 64$ だけ明らかに小さいものであった。 $M = 32$ と 64 で急激に変化しているのは、体積分率が 0.25 から 0.5 に増加し、絡まりあいが強くなり緩和が遅くなったためと考えられる。

5 まとめと今後の課題

平行な板の間に閉じ込められた濃厚高分子溶液中の 1 本の高分子鎖の緩和率について調べた。板の間隔 W が小さい場合には、バルクの場合に比べ、緩和率の N 依存性は弱くなり緩和は急激に早くなっていた。間隔 W を一定にして本数を 1 本から増加させると、二次元孤立高分子鎖の振る舞いから徐々に濃厚系の振る舞いに近づいていった。今回得られた結果からは、二次元平面上の高分子溶融体のように振る舞うかどうかについては、明確に区別がつかなかった。今後は、垂直方向の挙動についてより詳しく調べ、二次元平面上の高分子溶融体と考える際の仮定となっているブロップ描像が成り立っているのか破綻しているのかについて確認する。体積分率の増加に応じてどのように緩和が遅くなるかについても興味深い。

参考文献

- [1] J. A. Forrest: *Eur. Phys. J.* **8** (2002) 261.
- [2] J. A. Torres, P. F. Nealey and J. J. de Pablo: *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 3221.
- [3] C. Mischler, J. Baschnagel and K. Binder: *Adv. Colloid Interface Sci.* **97** (2001) 197.
- [4] F. Varnik, J. Baschnagel and K. Binder: *Phys. Rev. E* **65** (2002) 021507.
- [5] G. Xu and W. L. Mattice: *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 5241.
- [6] P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1984), 高分子の物理学 – スケーリングを中心にして –, 久保亮五監訳, 高野宏, 中西秀訳, (吉岡書店, 1984).
- [7] K. Hagita, S. Koseki and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 2144.
- [8] H. -P. Wittmann, K. Kremer and K. Binder: *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 6291.
- [9] K. Hagita and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 673.
- [10] I. Carmesin and K. Kremer: *Macromolecules* **21** (1988) 2819.
- [11] H. Takano and S. Miyashita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 3688.
- [12] S. Koseki, H. Hirao and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1631.