

2. 界面活性剤を含む2相分離系の秩序化過程の計算機実験

九大 理 川勝 年洋、川崎 恭治

互いに混じりあわない二成分混合系の二相分離過程において、界面活性剤を添加すると相分離のダイナミクスがどのように変化するかを、モデル化と計算機実験によって調べた。

A と B の2種の成分より成る二成分混合系を考えよう。 A と B の相互作用の性質が大きく異なる場合、 A 相と B 相の二つの相に相分離し明確な界面が形成される。界面活性剤とは、一つの分子のなかに A と親しむ部分（以下、 A パートと略す）と B と親しむ部分（ B パート）の両者を同時に有する分子であり、 $A-B$ の界面上に一系列に整列して界面張力を著しく低下させる働きをする。水-油-界面活性剤系は代表的な例であるが、二成分高分子混合体にブロック共重合体を添加した系も同様の性質を持つと考えられる。ここにブロック共重合体とは異なる二種の高分子鎖をその端点で連結させて作られた高分子鎖である。

AB 二成分混合体と界面活性剤が共存する系のダイナミクスを扱うために、我々は、連続場と離散粒子の共存するハイブリッド・モデルを提案した。このモデルの詳細については、前回の研究会報告[1] および他の文献[2、3]において詳しく解説されているので、ここではごく簡単にその概要を述べる。我々のハイブリッド・モデルでは、 $A-B$ 二成分混合体と界面活性剤は、それぞれ、連続なスカラー場とスピンを持つ離散的な粒子という異なった方法で取り扱われる。すなわち、 $\rho_A(r)$ および $\rho_B(r)$ を A 、 B 各成分の局所密度とすると、連続場

$$X(r) \equiv \rho_A(r) - \rho_B(r) \quad (1)$$

によって AB 二成分混合体を表現し、一方で、 i 番目の界面活性剤分子は、その重心位置 r_i および分子の配向を示す単位ベクトル $\hat{s}_i$ の二つの量で指定される。連続場 $X(r)$ の時間発展は相分離を記述する現象論的發展方程式である時間依存ギンズブルグ・ランダウ方程式 (time dependent Ginzburg-Landau equation) により、また界面活性剤分子の運動は over damped なニュートン方程式により記述し、それぞれの時間発展を有限差分法と分子動力学法を用いて数値積分する。

計算機実験に用いる系としては、 A 成分と B 成分の組成比が $A:B=1:1$ の系を選び、 $A-B$ -界面活性剤が一様に混合された初期状態からの相分離過程の進行を計算した。その結果を図1に示す。系は 128×128 の空間メッシュにより表現された連続場 $X(r)$ と512個の界面活性剤分子から成っている。陰影を付けた領域と空白の領域はそれぞれ、 A ドメインと B ドメインを示しており、界面活性剤分子は短い線分で表現された尾を持った小さな正

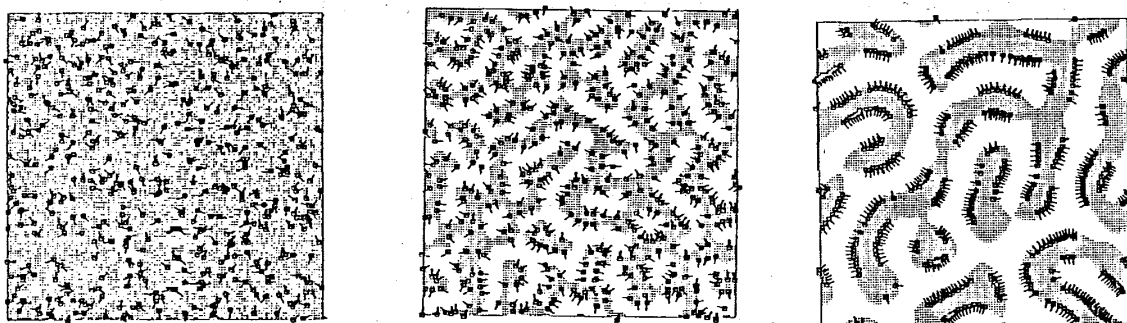


図1

時間

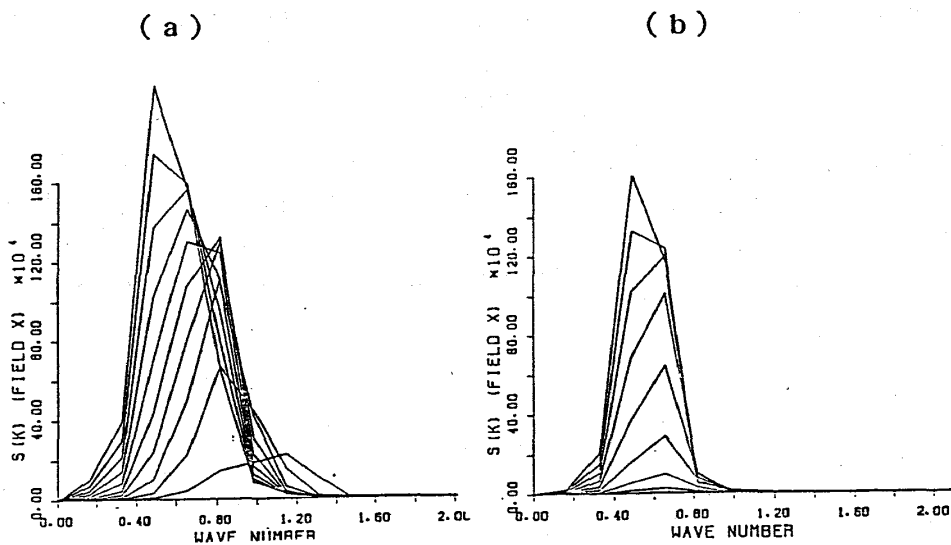
方形で表示されている（尾は、界面活性剤の A パートから B パートへ向かう方向を示している）。時間が経つに連れて、明確なドメイン構造が形成され、界面活性剤分子が界面に吸着される様子が見て取れる。

実際の実験との対応を考えた場合、系のパターンの特徴を捕らえた最も適切な物理量として、散乱関数が挙げられる。場 $X(r)$ の角度方向に平均された散乱関数 $S(k, t)$ は

$$S(k, t) = \frac{1}{2\pi k} \int_0^{2\pi} d\theta \int dr \langle X(r, t) X(0, t) \rangle \exp(ik \cdot r) \quad (2)$$

によって定義される。ここで、 θ は波数ベクトル k の方位角である。図 1 の計算機実験のデータから計算された散乱関数を図 2 (a) に示す。比較のために、界面活性剤が入っていない

図 2



単純二成分混合系の散乱関数の時間発展を図 2 (b) に示す。界面活性剤が入った場合には、初期に、界面活性剤なしの場合に比べてより高波数側から散乱関数の立ち上がりが見られる。これは、界面活性剤分子がその相互作用範囲程度の領域で局所的に AB の相分離を促進し、結果として AB 二成分系のスピノーダル分解に固有の特徴波数（図 2 (b) 参照）より高波数のより細かな構造を作り出したものと解釈できる。この界面活性剤分子に励起された散乱関数の初期の高波数からの立ち上がりと、後期の AB 二成分系のスピノーダル分解の固有のピークとの融合のために、中間の時間領域で散乱関数にこぶができる点の特徴的である。

これらの現象をより定量的に理解するために、ゆらぎの線形解析を行った。界面活性剤分子の濃度場 $\rho_s(r)$ および界面活性剤分子の配向場 $s(r)$ を

$$\rho_s(r) = \sum_j \delta(r - r_j) \quad (3)$$

$$s(r) = \sum_j \hat{s}_j \delta(r - r_j) \quad (4)$$

で定義する。まず、ハイブリッド・モデルの運動方程式 [1-3] に (3)、(4) の定義を用いて、 $X(r)$, $\rho_s(r)$, $s(r)$ の三つの場の発展方程式を導出する。線形解析のためのリファレ

ンス状態として、計算機実験に用いたと同じ様な混合状態をとり、この状態からの揺らぎについて運動方程式を線形化すると、

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{X}(k, t) = -ak^2[(bk^2 - c)\tilde{X}(k, t) + idk \cdot \{\tilde{V}_-(k)\tilde{s}(k, t)\}] \quad (5)$$

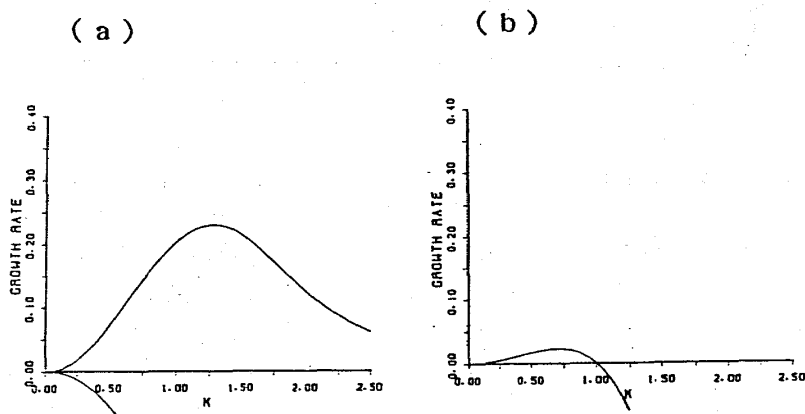
$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{s}(k, t) = ie\rho_0[(f + gh^2)k\tilde{V}_-(k)\tilde{X}(k, t)] \quad (6)$$

なる方程式を得る。ここに、 $\tilde{X}(k, t)$ および $\tilde{s}(k, t)$ は、それぞれ $X(r, t)$ および $s(r, t)$ のフーリエ変換である。界面活性剤の濃度場 ρ_s は、 $\tilde{X}$ と $\tilde{s}$ の時間発展には高次の寄与しか与えないため、線形の範囲で無視できる。(5)、(6) 式において、 ρ_0 は界面活性剤分子の平均濃度、 a, b, c, d, e, f, g は、ハイブリッド・モデルのパラメタから決定される正の定数、 $\tilde{V}_-(k)$ は界面活性剤分子の相互作用ポテンシャルのフーリエ変換である。図1の計算機実験には、

$$V_-(r) = -\alpha \exp(-r) \quad (7)$$

の形の指数関数型の相互作用ポテンシャルを用いた。(5)、(6) 式の導出に際して、界面活性剤分子と場 $X(r)$ の相互作用に比べて高次の微小量となる界面活性剤分子間の配向-配向相互作用を無視した。計算機実験に用いたパラメタと(7)式から、発展方程式(5)、(6)の波数 k のモードの固有値を計算した結果を図3に示す。図3の(a)、(b)は、そ

図3



れぞれ図1の(a)、(b)に対応する状態についての結果である。この図より、最大の成長モードは、界面活性剤が添加されると高波数側にシフトし、かつ、その成長速度は増加することがわかる。図2と図3から、線形解析の与える最大成長モードの波数は、計算機実験から得られた散乱関数の初期の立ち上がりの波数をよく再現することがわかる。

現在のところ、我々の計算機実験に対応する現実試料実験はほとんど報告されていないが、最近、二成分高分子溶液体-ブロック共重合体の三成分系の相分離過程の実験が報告された[4]。この実験の結果は、我々の計算機実験の結果とは逆に、線形領域における散乱関数の成長速度は界面活性剤を添加するとき減少することを示している。我々の計算機実験は、二成分混合体の分子に比べて界面活性剤分子が充分大きく、かつ界面活性剤の濃度が高

い領域に相当しているのに対して、この実験はブロック共重合体の濃度が非常に低いため（数％程度）、我々の計算機実験との直接の対応は困難であるが、この種の実験事実が蓄積されれば、我々のモデルをより現実的なものにすることができよう。

謝辞

高分子の実験について助言をいただいた橋本竹治氏、竹中氏に感謝します。また、関本謙氏、古賀毅氏をはじめとする研究室の諸氏との討論に感謝します。

参考文献

- 1) 川勝 年洋、川崎 恭治; 物性研究 52 (1989) 320.
- 2) T. Kawakatsu and K. Kawasaki; Proceedings of the Yamada Conference on Strongly Coupled Plasma Physics, ed. S. Ichimaru (Elsevier, 1990).
- 3) T. Kawakatsu and K. Kawasaki; to be published in *Physica A* (1990).
- 4) 泉谷 辰雄、橋本 竹治; *Polymer Preprints Japan*, 36 (1987).