

Primitive Chain Network Modelによる高分子系のモデル化

名古屋大学大学院工学研究科 増渕雄一¹, 土井正男

University of Naples, Giuseppe Marrucci, Giovanni Ianniruberto

CNR Italy, Francesco Greco

1 緒言

からみあった高分子系のモデルは、単一成分系で分子鎖のダイナミクスを記述するための reptation モデルと、多成分系で相分離構造や相分離ダイナミクスを記述する密度汎関数モデルに大別できる。それぞれに成功を納めてきているが、工業的にはあたりまえの「からみあった高分子の多成分系」が十分に記述できているとはいえない。我々は reptation 理論におけるからみあいに基づく粗視化を多体系にもちこんだ primitive chain network モデルを提案 [1]、単一成分系では分岐がある場合や高速大変形の場合などでも実験を定量的に再現することを示してきている。本研究ではこれを多成分系に拡張し、からみあいダイナミクスと密度汎関数モデル的な自由エネルギーを直接結びつけることを試みた。

2 モデル

高分子をからみあい点間分子量程度の要素（チューブ要素）に分割する。分割点がからみあい点であり、そこでは他の分子とからみあいを形成する。高分子はレプテーション運動によってのみからみあいをはずすことができると仮定する。高分子の運動は、からみあい点の運動と、チューブ内部のモノマーの輸送により記述されるとする。それぞれの方程式は以下である。

$$(\zeta_\alpha + \zeta_\beta)(\dot{\mathbf{R}} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) = 3kT \left[\frac{n_{0\alpha}}{a_\alpha^2} \left(\frac{\mathbf{r}_i + 1}{n_{i+1}} - \frac{\mathbf{r}_i}{n_i} \right) + \frac{n_{0\beta}}{a_\beta^2} \left(\frac{\mathbf{r}_j + 1}{n_{j+1}} - \frac{\mathbf{r}_j}{n_j} \right) \right] \quad (1)$$

$$\zeta_\alpha \frac{\dot{n}}{\rho} = \frac{3kT n_{0\alpha}}{a_\alpha^2} \left(\frac{\mathbf{r}_i + 1}{n_{i+1}} - \frac{\mathbf{r}_i}{n_i} \right) - \nabla n_{0\alpha} \mu_\alpha + f \quad (2)$$

ここでここで ζ はチューブ要素あたりの抵抗、 $\mathbf{R}$ はからみあい点の位置、 b はチューブに含まれる Kuhn の統計セグメントのサイズ、 $\mathbf{r}$ はからみあい点に接続されているチューブ要素ベクトル、 n は接続されているチューブ要素内に含まれる Kuhn セグメントの数、 f および f はランダム力で

¹E-mail: mas@stat.cse.nagoya-u.ac.jp

ある。添え字 α, β は化学種を示す。化学ポテンシャル μ は自由エネルギーを Kuhn セグメント数 n で微分して得ることができる。例えば以下のような自由エネルギーを使えばよい。

$$F = F_{mix} + F_{vol} \quad (3)$$

$$\frac{F_{mix}}{kT} = \frac{\phi_\alpha}{n_{0\alpha}Z_\alpha} \ln \phi_\alpha + \frac{\phi_\beta}{n_{0\beta}Z_\beta} \ln \phi_\beta + \chi \phi_\alpha \phi_\beta \quad (4)$$

$$\frac{F_{vol}}{kT} = \left(\frac{N_\alpha + N_\beta}{N_0} - 1 \right)^2 \quad (5)$$

ここで F_{mix} は Flory-Huggins の高分子ブレンドの混合の自由エネルギーである。右辺第 1 項、第 2 項は、 $n_{0\alpha}Z_\alpha$ の値が今の場合大きいので、ほとんど効いてこない。実際には 2 体の相互作用項である第 3 項目だけが残る。 F_{vol} は、系の非圧縮性を記述する現象論的な自由エネルギーである。

3 結果

図 1 に、 $Z_\alpha = Z_\beta = 10$, $\phi = 0.5$, $\zeta_\alpha = \zeta_\beta$, のブレンド系を、均一状態 $Zn_0\chi = 0.0$ から $Zn_0\chi = 4.0$ にクエンチしたときの相分離挙動を示す。揺らぎが成長し、その後ドメインが粗大化するスピノーダル分解的な挙動が見える。

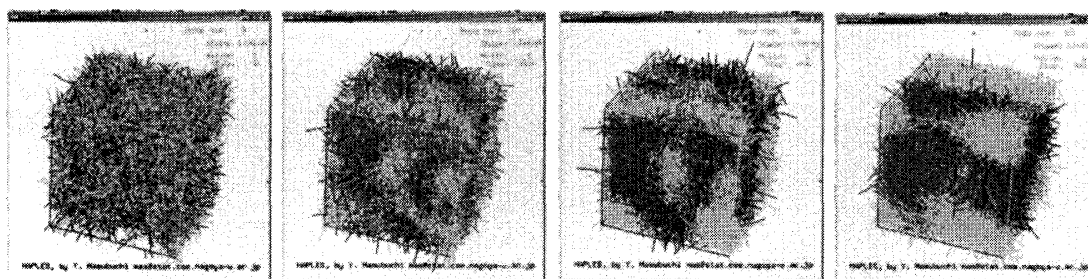


図 1: 相分離過程。左から $t/\tau_d = 0, 4, 8, 16$

謝辞

本研究は NEDO'01-'03 年度産業技術研究助成事業ならびに'03 年度科研費（基盤 C）により行われた。

参考文献

- [1] Y. Masubuchi et. al, J. Chem. Phys., **115**, 4387 (2001)
- [2] 筆者ホームページ <http://masubuchi.jp/> より関連文献等入手可能