

## 相溶高分子ブレンドにおける絡み合い：PPA による解析

(山形大院理工) 滝本淳一、Sathish K. Sukumaran

### 【はじめに】

高分子液体のダイナミクス・レオロジーが分子鎖間の絡み合いに支配されていることは広く認識されており、管模型とその拡張は多くの成功を収めてきた。しかし、絡み合いや管に関してはその存在が最初から仮定されており、そもそも絡み合いとはどういうものかについては、実は良く理解されていなかった。これに対し近年 PPA (Primitive Path Analysis) と呼ばれる手法が開発され<sup>1)</sup>、分子動力学シミュレーションによって得られた分子配置から分子鎖間の絡み合いを抽出・可視化し、定量的に調べることが可能になった。その結果、たとえば剛直な(特性比の大きい)高分子ほど絡み合い易く、管が細いことなども明らかになっている。そこで本研究では、剛直な高分子と柔軟な高分子の相溶ブレンドのシミュレーションによって得られた配置に PPA を適用して、ブレンド中での分子鎖の絡み合いを議論する。

### 【結果と考察】

シミュレーションには、よく知られた Kremer-Grest のビース・スプリングモデルに角度ポテンシャル  $U(\theta) = k(\cos\theta - \cos\theta_0)^2$  を加えたものを用いる。ここで  $\theta$  は結合の外角で、最安定な外角  $\theta_0 = 90^\circ$  (柔軟鎖:A) および  $0^\circ$  (剛直鎖:B) の 2 種類を用い、 $k$  は  $2k_B T$  に固定する。重合度は A,B 共に  $N=200$  とし、剛直鎖の分率  $\phi_B$  を変化させた 5 種類のブレンド(鎖数合計 50 本)を用い、十分熱平衡化して得られた分子配置から PPA により絡み合い点間重合度  $N_e$ 、管直径と  $a$  を求める(PPA には M. Kröger による Z-code<sup>2)</sup> を用いた)。

まず、ブレンド中での各成分鎖の末端間距離の 2 乗平均を調べると、それぞれの単一成分系に於ける値とほとんど変化していないことがわかった。つまり、排除体積効果の遮蔽はブレンド中でも単一成分系中と同じである。次に各成分の  $N_e$  と  $a$  を求めると、図に示すように、ブレンド中では 2 つの成分の管直径  $a$  がほぼ等しくなっていることがわかった。また、図中の LN および CR は、それぞれ Lin-Noolandi および Colby-Rubinstein の単一成分系に対する仮説をブレンドに拡張して  $a$  を予想した結果であり(両者はほとんど同じ)、シミュレーション結果と良く一致する。一方 CW は Chen-Watanabe らによる実験から提案されたブレンド則<sup>3)</sup>である。我々の結果との不一致の原因は検討中であるが、実験では 2 成分のモノマーの大きさが大きく異なる(シミュレーションでは同一)ことなどが考えられる。

### 【参考文献】

- (1) R. Everaers, S. K. Sukumaran, *et al.*, *Science*, **303**, 823 (2004)
- (2) M. Köger, *Comput. Phys. Comm.*, **168**, 209 (2005)
- (3) H. Watanabe *et al.* *Macromolecules*, **44**, 1570 (2011)

