

メルトポリイソプレン表面におけるガス吸着の熱力学

○福田光完

兵庫教育大学大学院 (〒673-1494 兵庫県加東市下久米 942-1)

【緒言】

最近, 高分子材料の表面に関する多くの実験によって表面構造が内部バルクとかなり異なることが報告されている。高分子表面に関する分子動力学 (MD) シミュレーションは, ガラス状ポリプロピレンの自由表面の報告が 1990 年代初めにある。その後, 高分子—高分子界面に関してはブロック共重合体やポリマーブレンドの進歩からシミュレーションによる研究は行われているが, 自由表面に関する報告は少ない。しかし, 実験的には非常に困難あるいは高価な装置を必要とする研究対象が MD シミュレーションによって求められる場合があり, その意味では MD は表面の研究に適した方法であるといえる。一般に表面や界面シミュレーションで得ることのできる知見は, ①表面, 界面の厚み, ②界面付近とバルクとの分子の運動性, 配向性の違い, ③表面張力や界面強度等の力学的な指標, ④界面の時間的揺らぎ, 等が挙げられる。今回は, これらに加えて低分子溶解度について検討した。高分子メルト自由表面の例として, ポリイソプレン (*cis*-PI) 薄膜に対してガスの溶解度 (過剰化学ポテンシャル) を求め, その熱力学的な関係から, 「吸着」の定量的な評価を行った。

【計算方法】

系には 20 分子の非晶鎖 *cis*-PI (単鎖は炭素数 1500, 分子量 20437 で合計炭素数 30000) を用いた。まず $z=0$ でポテンシャル壁を設定した立方体セルを圧縮することによって初期構造を作成した。ポテンシャル壁を取り除いた後に, z 軸を引き伸ばすことによって高分子表面に接触した約 10nm の空間相を作成し, 薄膜構造を作製し, これを自由表面モデルとした。その後, x, y 軸は独立に変化させ, z 軸は空間の収縮を防ぐ程度の力を加えながら, 周期境界条件を与えて定温定圧条件 (NPT, 温度 100°C, 圧力 0 気圧) で MD 計算を行った。系の大きさは約 8.2 nm × 8.2 nm × 20 nm である。*cis*-PI のポテンシャルには統合原子モデルを用いた。ニュートン運動方程式の時間刻みは 2 fs とし, ファンデルワールスのカットオフ半径は 1.6 nm とした。プログラムは Nanobox (ナノシミュレーション (有)) を用いた。100°C では以前の研究から主鎖ねじれ角の自己相関関数から求められる緩和時間は数 10 ピコ秒である³。この結果から合計 1.5 ナノ秒の計算を行った。最初の 1 ナノ秒は平衡化とし, エネルギー, 密度ともほぼ一定に至ったことを確認した。解析には最後の 500 ピコ秒のトラジェクトリーを用いた。

【結果と考察】

図 1 は系の z 軸方向 (膜厚方向) の密度変化を 0.1nm 置きに区切った平板に対してプロットした結果である。密度変化は以下に示す \tanh 関数でよく再現された。

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_2) + \frac{1}{2}(\rho_1 - \rho_2)\tanh \frac{z}{\delta} \quad (1)$$

ここで ρ_1 は高分子の密度, ρ_2 は高分子の存在しない領域の密度でここでは $\rho_2 = 0$, δ は界面の厚みを評価するパラメーターである。膜の中央付近の密度はバルクのシミュレーションから得られた値 (0.867 g/cm³) よりもやや低い 0.858 g/cm³ であり, バルクに近い値が得られた。密度がほぼ一定に至るまでの真空相からの距離で見積もった厚みは, 見かけ上約 1.3 nm である。式(1)における 2δ は 0.49

nmであった。

表面近傍の分子鎖間の空隙分率について、内部構造と比較した。方法は 40 ピコ秒ごとのスナップショット全 20 場面の構造それぞれに対して、基本セルを 0.05 nm の立方体サブセルに分割し、そのグリッドの中心に仮想球を挿入した。分子鎖骨格と衝突しないグリッド数と基本セル内の分布を検討した。仮想球として直径 0.3 nm の球分子を用いた。

挿入ガス分子の過剰化学ポテンシャルは NPT アンサンブルの場合、以下の式で示される。

$$\mu = -k_B T \ln \left[\frac{\langle WV \exp(-\Delta E/k_B T) \rangle}{\langle V \rangle} \right] \quad (2)$$

ここで ΔE は、ガス分子が 1 つ挿入されたことに伴うポテンシャルエネルギーの変化である。 V は高分子の体積、 W は EVMS サンプルングの重みであり、 $\langle \rangle$ はアンサンブル平均を示す。溶解度は、 $S = \exp(-\mu/k_B T)$ により求められる。また、挿入法からは溶解エンタルピーに相当する ΔH_μ が直接計算できる。先に得られた μ と上記の ΔH_μ との間には、

$$\mu = \Delta H_\mu - T\Delta S_\mu \quad (3)$$

が成り立つ。ここで ΔS_μ は、溶質（高分子）に挿入されるエントロピーの損失分である。これらの熱力学的な関係を膜表面から内部に至る位置の関数として計算した結果が図 2 である。

μ は、表面付近で負の最大値を示す点が興味深い。 ΔH_μ と ΔS_μ が負の値を示すのは当然である。膜内部に至るにつれ、それぞれの値は、バルク構造に対して独立のシミュレーションから得られた値に近づく。このようにいわゆるガス吸着の原理が、今回の計算から定量的に把握できる。

参考文献

K.F.Mansfield and D.T.Theodorou, *Macromolecules*, **24**, 6283 (1991)

M.Fukuda, H.Kikuchi, *J.Chem.Phys.*, **113**, 4433 (2000)

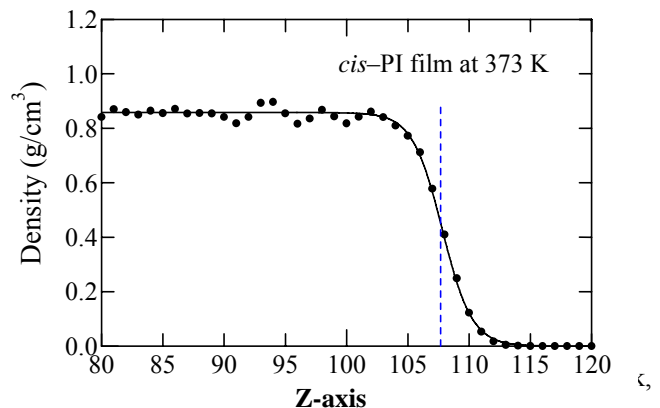
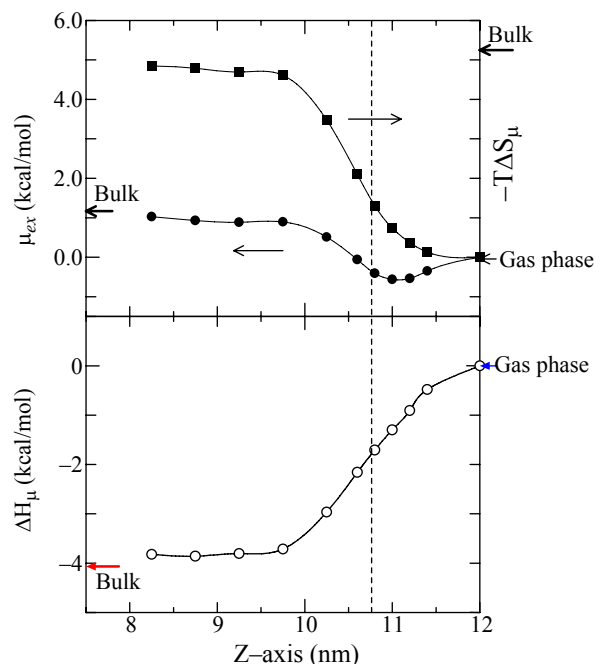


Fig.1 Density profile of *cis*-PI along the *z*-axis direction at 373 K. The curve is drawn by the least square fitting to Eq.1.



The dotted line indicates the position half of the inside density obtained in Figure 1.