

COSMOmeso - χ パラメータ推算事例の紹介

COSMOlogic社新製品COSMOmesoは、COSMO-RS法を用いてFlory-Hugginsの相互作用パラメータ (χ パラメータ) を推算するためのソフトウェアです。 χ パラメータは、高分子を含む混合系の熱力学物性の評価に有用です。また、 χ パラメータを散逸粒子動力学 (DPD) 計算に必要な相互作用パラメータに変換することで、メソスケールシミュレーションに適用することも可能です。本稿では、ポリスチレン-シクロヘキサン混合系の χ パラメータ推算事例を紹介します。

高分子-低分子混合系における χ パラメータを実験で測定することは難しく、特に χ パラメータの組成依存性を調査することは非常に困難とされています。そのため、計算化学的に χ パラメータを算出する方法が求められてきました。本稿では、新しい χ パラメータ推算方法のCOSMOmesoの予測精度を検証し、その実用性を評価しました。検証には、近年、報告されたポリスチレン (PS) -シクロヘキサン (CH) 混合系における χ パラメータの温度・組成依存性の実測値[1]を用いました。

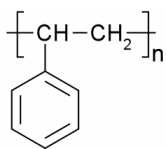


図1 ポリスチレンの構造

χ パラメータの推算手順

COSMOmesoによる χ パラメータの推算は、図2の手順に従って行いました。各ビーズに対応する部分構造として、PSはそのリピートユニットを、CHは1分子を用いました。量子化学計算にはTURBOMOLEを用い、密度汎関数法計算 (汎関数: BP、基底関数: TZVP) によって各ビーズの表面電荷を算出し、COSMO-RS法に基づいて、ビーズの化学ポテンシャルを算出しました。 χ パ

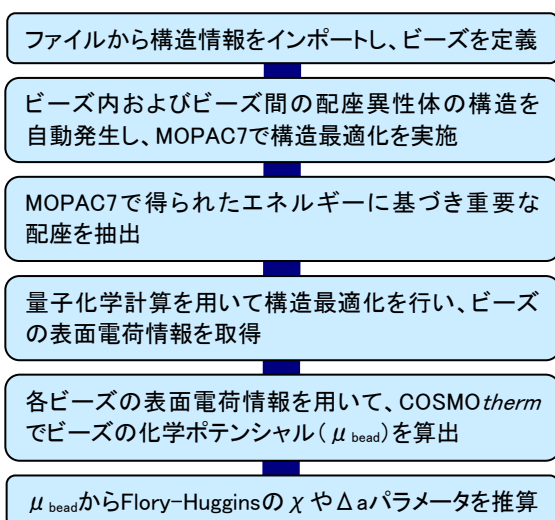


図2 相互作用パラメータ推算の手順

ラメータは、混合系におけるPSの化学ポテンシャルから推算しました。総計算時間は約8時間 (AMD Opteron 244 1.8GHz) でした。

計算結果と推算精度

COSMOmesoで得られた χ パラメータと実測値を図3に示します。図3より、計算値は、実験で観測された2つの傾向 (①PS比率の上昇に伴って χ パラメータが増加する; ②温度の上昇に伴って χ パラメータが減少する) を再現しました。特に、35°C、45°Cにおいては、計算値と実測値が良く一致していることが確認できます。一方、55°C、65°Cにおいては、PSの体積分率の増加にしたがって実測値からの乖離が見られますが、計算値と実測値の差は最大で約0.4であり、実測値の代用として許容される精度と考えられます。

まとめ

COSMOmesoによって得られた χ パラメータは実測値の傾向を良く再現しました。COSMOmesoの推算では、 χ パラメータの組成および温度依存性を評価することが可能で、今後、高分子化学関連の研究において活用が期待されます。

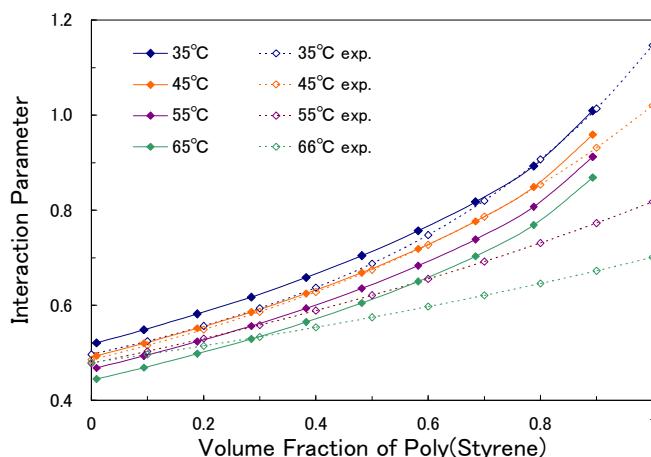


図3 ポリスチレン-シクロヘキサン混合系における χ パラメータの温度・組成依存性

[1] H.-M. Petri, B. A. Wolf, *Macromolecules*, 1994, 27, 2714-2718.