

●ブロックポリマーのミクロ相分離および構造形成

新事業企画推進部 基盤技術研究所 佐々木 裕

1 はじめに

2000年のクリントン演説に端を発したナノテクノロジーは、多くの科学技術の領域で飛躍的な発展が期待されており、キーマテリアルのひとつとして幅広い分野への応用も広がっている。実際に、産官学を巻き込んでの開発から、バイオ、医療、エネルギー、材料等の各種分野において多数の新規なシステムの提案もなされている。

しかしながら、ナノスケールでの構造や機能の制御を行うだけでは、工学的に有用な材料、あるいは、デバイスとして役立たせる事は困難である。ナノスケールで生じたミクロなスケールでの現象を、普通に人間が生活している空間スケールであるマクロなスケールで利用するためには、メゾスケールでの中継が必要であり、このスケールでの空間的構造制御が必須となる。また、工業的に大量生産を行うためには、マクロな材料を小さく整形していったミクロな構造を形成するようなトップダウン方式では効率が悪いので、ミクロな構造の自己組織化を利用するようなボトムアップ方式を採用する必要もある。

このような観点から、それ自身の大きさとして1~100nm程度のサイズを有しているポリマー材料が注目されている。後述するように、化学構造の異なるポリマー鎖を配合した場合、その並進エントロピーが低いことに起因して、非相溶である場合が多い。つまり、異種のホモポリマーをブレンドした場合、最終的には系はマクロに相分離してしまう。しかしながら、本質的に非相溶な異種のポリマー鎖を化学結合により繋げたブロックポリマーは、それぞれの部分鎖が非相溶であっても、結合しているためにマクロな相分離は実現できず、鎖長程度のスケールで相分離(ミクロ相分離)を生じることになる。近年の精密重合技術の進歩に伴い、ポリマー鎖を形成するモノマーの種類や結合様式、および、その分子量等を精密にコントロールしたブロックポリマーを自由に設計することが可能になってきている。この中間的な大きさを有するブロックポリマーのミクロ相分離による自己組織化を利用することで、メゾスケールでの空間的構造制御が容易になると考えられる。

本解説では、ポリマー鎖のメゾスケールでの振る舞いを理解するために、その相溶・相分離の理論について基本的な概念を説明する。まず、一般的なポリマーをブレンドした配合系の相分離を支配する因子について概説し、その後、ジブロックポリマーの特徴的な相分離挙動と構造形成についての解

説をおこなう。

なお、本解説は末尾に示した参考文献を再構築したものであり、内容の詳細についてはそれらを参照していただきたい。

2 ポリマーブレンドの相分離について

異なる化学構造を有するポリマー配合系の相分離を支配する因子について考えるため、シンプルな系として、ポリマーブレンドの熱力学と相分離機構を対象として考察することから始める。

2-1 Flory-Huggins理論による混合の自由エネルギー¹⁻⁴⁾

化学的な事象がどのように進行するかを判断する方法として、一番想像しやすい状態は、一定温度T、一定圧力Pで、系がどのように振舞うのかを考えることである。熱力学的に考えた場合、この条件下において、ギブスの自由エネルギーGが極小値をとることが熱平衡状態である。系のエンタルピー、エントロピー、内部エネルギー、体積をそれぞれH、S、U、Vとすると、自由エネルギーGは、以下のように定義される。

$$G \equiv H - TS \equiv U + PV - TS \quad (1)$$

例えば、混合系が相溶するか、相分離するかを推定するためには、混合の前後におけるGの変化(ΔG_{mix})を求め、 $\Delta G_{mix} < 0$ であれば、何らかの相溶性を示すという判断をすることが出来る。上記のように、T、Pが一定ということ考慮に入れると、上式は、以下ようになる。

$$\Delta G_{mix} \equiv \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \equiv \Delta U_{mix} + P\Delta V_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2)$$

ポリマーブレンドの相挙動を記述するには、ポリマーの混合に伴う自由エネルギーの変化を知る必要がある。この議論は、以前にFloryらによって、格子モデルを用いて検討されている。格子モデルにおいては、混合の前後における格子のサイズを一定と考えているため、上式(2)において体積変化もなく($\Delta V_{mix} = 0$)、結局、内部エネルギー項とエンタルピー項の和(ヘルムホルツの自由エネルギーF)の変化を考慮すればいいことになる。(この導出に関する簡易な説明を付録1に示した。)

Flory-Huggins格子理論によると、格子点総数(Ω)の格子点上において、重合度 N_A 、 N_B をもつ異種ポリマーA、Bを混合したときの混合の自由エネルギー(F_m)は、それぞれの体積分率を $\phi_A = \phi$ 、 $\phi_B = 1 - \phi$ として、以下のように表わすこと

ができる。

$$F_m = \Omega k_B T f_m(\phi) \quad (3)$$

ただし、 $f_m(\phi)k_B T$ は格子点1つあたりの混合の自由エネルギーで、以下のように表される。

$$f_m(\phi) = \frac{1}{N_A} \phi \ln \phi + \frac{1}{N_B} (1-\phi) \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \quad (4)$$

ポリマー混合系においては、式(4)における右辺第一および二項の並進エントロピー項が、重合度の逆数となり寄与が小さくなるため、第三項のセグメント間相互作用の影響が強く働く。通常 $\chi > 0$ であるため、この項は異種分子を相分離させるように働く。

2-2 χ パラメタ^{1,2)}

式(4)の最後の項の χ は、相互作用パラメタであり、同種あるいは異種のセグメントの相互作用エネルギーを、 ϵ_{AA} 、 ϵ_{AB} 、 ϵ_{BB} としたとき、以下ようになる。

$$\chi = \frac{z}{2k_B T} (2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) \quad (5)$$

格子モデルにおいては、セグメントは内部構造の寄与もなく、かつ、相互作用距離も一定として取り扱われているため、各セグメントの相互作用エネルギー ($\epsilon_{KK'}$) は温度に依存しない定数とみなせる。したがって、式(5)より、 χ パラメタは温度の逆数に比例するものと考えられる。

しかしながら、実際のセグメントは、多数のモノマーから構成された複雑な内部構造を持っているため、その自由度のエントロピー効果は無視できない。

これまでに、格子モデルでの χ パラメタからの各種の拡張が検討されているが、本節では、その議論は割愛する。(詳細な検討は、参考文献3に詳しい)

ここで、実事象との対応を考えてみよう。シンプルな格子モデルで考えた場合、 χ パラメタは温度に反比例することから高温ではセグメント間の相互作用が低減することになるので、**図1**のようなUCST(Upper Critical Solution Temperature、上限臨界共溶温度)型の相図と対応することが出来る。

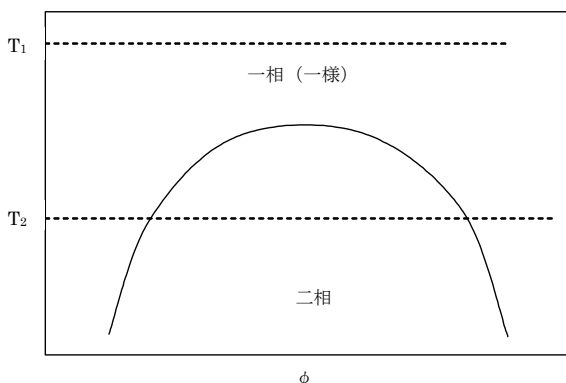


図1 ポリマーブレンドのUCST型の相図

前述のように χ パラメタの温度依存性は対象とする物質により変化すると考えられるので、必ずしも、ポリマーの相溶性が高温で臨界になるとは限らない。実際、LCST(Lower Critical Solution Temperature、下限臨界共溶温度)型や、UCSTとLCSTの両方を有する相図も見つかっている。

2-3 ポリマーブレンドの相図^{3,5)}

混合自由エネルギーに基づき、ポリマーブレンドの相図を考えてみよう。式(4)より、算出した自由エネルギー曲線を**図2**に示した。ただし、セグメント数が同数 ($N_A = N_B = 10$) のポリマー(対称系)において、 $\chi = 0.1$ および $\chi = 0.25$ の場合について計算を行った。 χ パラメタにこのような中途半端な数字を使用した理由は、後述する。

図2から判るように、 χ パラメタが小さい場合 ($\chi = 0.1$)、自由エネルギー曲線は、組成のすべての領域 ($0 \leq \phi \leq 1$) において、下に凸、すなわち、 $\frac{\partial^2 f_m}{\partial \phi^2} > 0$ となり、 $\chi = 0.25$ の場合では、曲線は極大および極小値を持つようになっている。

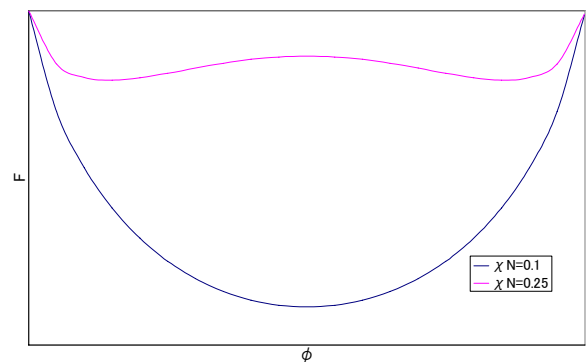


図2 対称系ポリマーブレンドの自由エネルギー曲線

まず、 $\chi = 0.1$ の場合を考えてみよう。**図3**に示したように、このような自由エネルギーの組成依存性を示す状態において、ある体積分率 ϕ_0 において、系が一相状態として存在すれば、自由エネルギーは**図3**の点Rの縦座標の値 (F_0) となる。さて、この混合状態から、熱揺らぎ等の外乱により、相分離して任意の二相(体積分率が ϕ_P のP相と ϕ_Q のQ相)に分かれたとする。それぞれの相の体積(格子総数 Ω_P 、 Ω_Q)は、非圧縮性条件から、以下のように決まる。

$$\begin{cases} \Omega_P \phi_P + \Omega_Q \phi_Q = \Omega \phi_0 \\ \Omega_P + \Omega_Q = \Omega \end{cases} \quad (6)$$

これより、

$$\begin{cases} \Omega_P = \frac{\phi_Q - \phi_0}{\phi_Q - \phi_P} \Omega \\ \Omega_Q = \frac{\phi_0 - \phi_P}{\phi_Q - \phi_P} \Omega \end{cases} \quad (7)$$

となる。

したがって、全系の混合の自由エネルギーは、次式のよう

に表せる。

$$F_m^{sep} = k_B T [\Omega_P f_m(\phi_P) + \Omega_Q f_m(\phi_Q)]$$

$$= \Omega k_B T \left[\frac{\phi_Q - \phi_0}{\phi_Q - \phi_P} f_m(\phi_P) + \frac{\phi_0 - \phi_P}{\phi_Q - \phi_P} f_m(\phi_Q) \right] \quad (8)$$

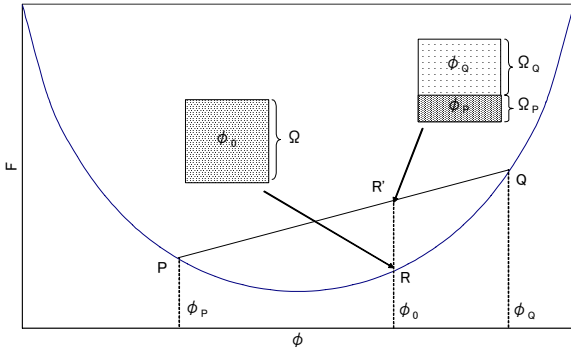


図3 一様状態の混合自由エネルギーの形

これは、図3の点R'の高さに相当する。つまり、この温度状態下では、相分離することにより自由エネルギーは増加してしまい、混合系は不安定になるため相分離は起こらない。

逆に言えば、系が一相として安定(熱揺らぎによる相分離が抑制される)であるということは、外乱により相分離が生じて、それが時間の経過により緩和するわけであるから、その温度条件において、混合系の自由エネルギーは、下に凸な曲線を描いているはずである。このような状態は、図1のUCST型の相図においては、温度 T_1 における一様状態と対応すると考えられる。

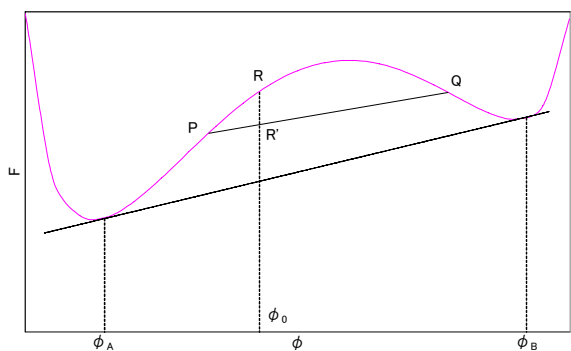


図4 相分離が起こる場合の混合の自由エネルギーの形

次に、図4に示したように、混合による自由エネルギーの曲線が二つの極小値を持つ場合を考える。なお、図4では後述の共通接線の理解を助けるため、図2のような対称系ではなく、 $N_A = 10$ 、 $N_B = 15$ の非対称系で $\chi = 0.22$ の場合の、自由エネルギー曲線を示した。

この場合、図中の ϕ_0 の混合状態において、それぞれのポリマーが体積分率 ϕ_P のP相と ϕ_Q のQ相に分離することで、自由エネルギーがRからR'へと低下することが理解できる。この相分離状態での各相の体積分率は、色々な状態が考えられ

るが、自由エネルギーが最も低くなるのは、PQが曲線 $f_m(\phi)$ の共通接線と一致したときである。このときの ϕ_A および ϕ_B は、以下の式で決定することが出来る。

$$\left[\frac{\partial f_m}{\partial \phi} \right]_{\phi_A} = \left[\frac{\partial f_m}{\partial \phi} \right]_{\phi_B} = \frac{f_m(\phi_B) - f_m(\phi_A)}{\phi_B - \phi_A} \quad (9)$$

更に、この条件が満たされているとき、それぞれの相の化学ポテンシャルは等しくなる。

したがって、相分離が生じた場合の平衡状態において、それぞれの相は、 ϕ_A と ϕ_B とに相分離することが理解でき、この点を共存点(バイノーダル点)と呼ぶ。また、前述のように、 $f_m(\phi)$ は、一般には、温度の関数と考えることが出来るので、各温度における共存点を ϕ - T 平面状に描いた線を、共存曲線という。共存曲線の頂点を臨界点といい、これは以下のようにして決めることが出来る。

式(9)を満たす ϕ_A と ϕ_B が存在するためには、 $\phi_A < \phi < \phi_B$ の範囲において、 $f_m(\phi)$ が上向きに凸の領域、すなわち、 $\frac{\partial^2 f_m}{\partial \phi^2} < 0$ となる領域があることが必要である。このた

めには、 ϕ_A と ϕ_B の範囲に、 $\frac{\partial^2 f_m}{\partial \phi^2} = 0$ となる点がないはならない。この点をスピノーダル点といい、この二点間の体積分率においては、自発的な相分離が生じる。臨界点では、この二点が一致するので、

$$\frac{\partial^2 f_m}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^3 f_m}{\partial \phi^3} = 0 \quad (10)$$

が満たされなくてはならない。

ここで、これらの特徴的な点の具体的な解を示そう。

図2に示したような対称系(式(4)において、 $N_A = N_B = N$)においては、式(4)は以下のように書ける。

$$f_m(\phi) = \frac{1}{N} [\phi \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi)] + \chi \phi(1-\phi) \quad (11)$$

式(11)は $\phi=1/2$ について対称であるので、 $f_m(\phi)$ が極小点を持たば、それらの点を結んだ線は、 $f_m(\phi)$ の共通接線となり、共存点を決めることが出来る。極小点は、一階微分である($\frac{\partial f_m}{\partial \phi} = 0$)を求めることであるから、式(11)より、以下のように求めることが出来る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_m}{\partial \phi} &= \frac{1}{N} \left[\ln \phi + \phi \frac{1}{\phi} + (-1) \ln(1-\phi) + (1-\phi) \frac{-1}{1-\phi} \right] + \chi(1-2\phi) \\ &= \frac{1}{N} [\ln \phi + 1 - \ln(1-\phi) - 1] + \chi(1-2\phi) \\ &= \frac{1}{N} \ln \frac{\phi}{(1-\phi)} + \chi(1-2\phi) = 0 \\ \therefore \chi N &= \frac{1}{(2\phi-1)} \ln \frac{\phi}{(1-\phi)} \end{aligned} \quad (12)$$

また、スピノーダル点は、二階微分が0となるのであるから、式(12)を再度微分することにより、

$$\frac{\partial^2 f_m}{\partial \phi^2} = \frac{1}{N} \left[\frac{1}{\phi} + \frac{1}{1-\phi} \right] - 2\chi = 0 \quad (13)$$

$$\therefore \chi N = \frac{1}{2\phi(1-\phi)}$$

となる。

更に臨界点においては、三階微分も0であるので、

$$\frac{\partial^3 f_m}{\partial \phi^3} = \frac{1}{N} \left[-\frac{1}{\phi^2} + \frac{1}{(1-\phi)^2} \right] = 0 \quad (14)$$

$$-\frac{1}{\phi_c^2} + \frac{1}{(1-\phi_c)^2} = 0$$

$$\phi_c^2 = (1-\phi_c)^2$$

$$\therefore \phi_c = 1/2, \chi_c N = 2$$

したがって、対称系においては、 χN で系が記述できることになる。

$\chi_c N$ が2以上となれば相分離するわけであるが、 N が重合度であるため χ_c は非常に小さい値で系は分離する。これが、ポリマーブレンドに通常見られる非相溶性の本質的理由である。

非対称系においては、バイノーダル点は解析的には求めることが出来ないが、スピノーダル点と臨界点は求めることが出来る。

それぞれのポリマーのセグメント数を N_A 、 N_B とした場合、以下の式(15)を満たすAポリマーの体積分率 ϕ_A がスピノーダル点となり、

$$\frac{1}{N_A \phi_A} + \frac{1}{N_B (1-\phi_A)} - 2\chi = 0 \quad (15)$$

臨界点は、以下の表式で表される。

$$\phi_{Ac} = \left(1 + \sqrt{\frac{N_A}{N_B}} \right)^{-1}, \chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right) \quad (16)$$

3 ジブロックポリマーの相分離について^{6,8)}

次に、二種類のモノマー(AおよびB)からなるポリマーAとポリマーBを一箇所で化学結合した場合を考えてみる。すなわち、これまでに議論してきた、二種類のポリマーA、BからなるA/Bポリマーブレンド(以下、A/Bと略記)との比較で、ポリマーA、Bの末端が化学結合したA-Bジブロックポリマー(A-Bと略記)の相分離挙動を検討するわけである。

これまで、示してきたように、ポリマー同士のブレンドにおいては、混合の自由エネルギーにおけるエントロピー項が分子量の逆数に比例するためその寄与は小さく、モノマー同士のごく小さな化学的な性質の違いにより、 χ パラメタで表現される相互作用により非相溶となってしまう。

3-1 ポリマーブレンドとジブロックポリマーの相転移

ポリマーブレンドとジブロックポリマーを同一に議論するために、相溶した状態を無秩序状態(巨視的に均一で一様)とする。また、A/Bにおけるマクロ相分離、および、A-Bにおけるマイクロ相分離を秩序状態とする。

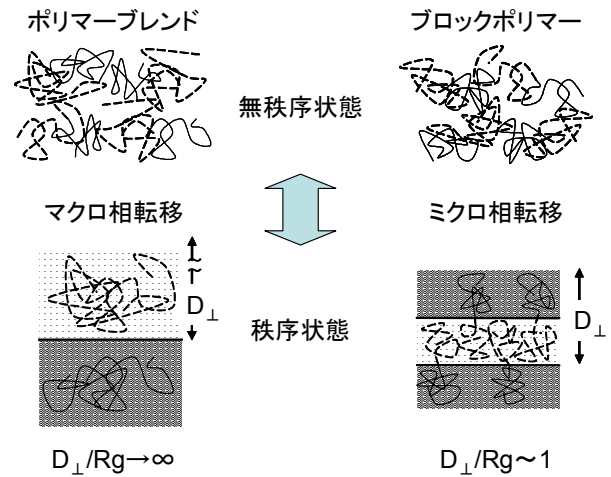


図5 ポリマーブレンドとブロックポリマーの相分離(無秩序状態と秩序状態)

このように考えた場合、これまで見てきたように、ポリマーの構成セグメントであるAとBの両セグメント間のエネルギー的相互作用がエントロピーの因子に勝れば秩序状態が発現すると考えられる(図5参照)。

このとき、ポリマーブレンドにおいては、基本的には、二相界面に垂直な方向の長さが無限大となり、秩序状態として巨視的な分離が生じることになる。

一方、ブロックポリマーは、異種のポリマーが化学的に結合しているため、それぞれの部分鎖が非相溶であっても、結合しているために、マクロな相分離は実現できず、鎖長程度のスケールで相分離(マイクロ相分離)を生じることになる。

3-2 無秩序状態での比較

ここでは、無秩序状態について、考えてみよう。巨視的に見た場合、双方とも一相状態となり、差が無いかのように見える。しかしながら、より詳細に、散乱関数(熱的濃度揺らぎのスペクトル)を比較すると、両系の間には基本的差異が存在する。

ここで、簡単に散乱について説明する。ポリマーの配位の状態を実験的に観測する方法として、中性子散乱やX線散乱、光散乱などがある。図6に概念的に示したように、マイクロに見た場合には、ポリマーの各セグメントからの散乱に光路差が生じ、入射光の波長 λ の整数倍の角度のところで散乱波が強くなる。この結果、マクロな測定において、入射波の方

向に対して散乱角 θ の位置での散乱強度 $I(\theta)$ が測定できる。

このとき、散乱強度は、測定対象であるポリマー鎖中のセグメント間の対相関関数 $g(\mathbf{r})$ のフーリエ変換と比例する。したがって、以下のように実空間での波長 λ および θ と対応できる波数ベクトル \mathbf{q} の絶対値である波数 $q \equiv |\mathbf{q}|$ の関数として取り扱う場合が多い。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (17)$$

上式とブラッグの式との関係から、波数は実空間の長さの逆数になっていることが理解できる。すなわち、低波数は、実空間において、空間スケールの大きな領域であり、高波数は、微小なスケールの事象を反映することになる。例えば、X線散乱において、高波数領域(広角)では、結晶構造や液体中の原子配置のような微小領域の情報を得ることが出来、低波数(小角)においては、ブロックポリマーのマイクロ相分離構造のような大きいスケールでの事象を推定することが出来る。

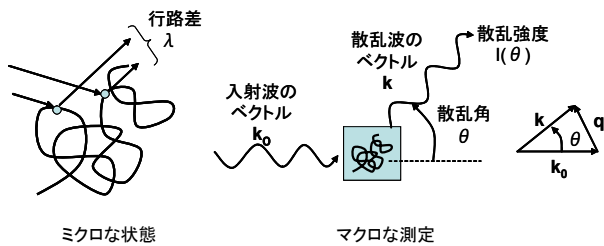


図6 散乱実験の概念図

図7に、乱雑位相近似(RPA)により算出した、ポリマーブレンドおよびジブロックポリマー、それぞれの散乱関数を示した(RPAや散乱関数の詳細は、参考文献^{4,7,8)}を参照して頂きたい)。

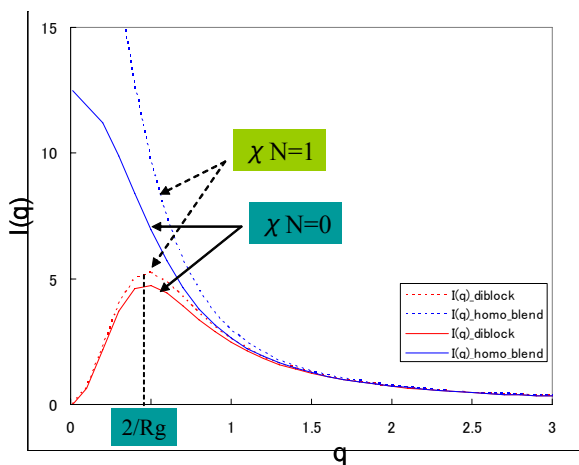


図7 RPAにより算出した散乱曲線

A/Bでの散乱強度分布は、 $q=0$ で最大で、 q の増加とともに減少している。このことは、揺らぎの波長が大きいフリーエモードほど揺らぎやすいことを示している。

一方、A-Bの散乱強度分布は、 $q=0$ でゼロとなり、 $q=q_m$ ($\sim 1/Rg$) で極大値を取っている。これは、AとBの連結性のために、揺らぎの波数 q と、ポリマー鎖の形態とが独立でなくなり、両者が深く関連することを示している。

したがって、A/Bでは秩序状態において、 $q=0$ 、すなわち、実空間における長さ無限大(マクロ相分離構造)が最も安定な最終構造ということになる。一方、A-Bでは、慣性半径程度の長さのスケールで特徴的な構造を形成する秩序構造が想定され、これが、マイクロ相分離構造となると考えられる。

さらに、この散乱関数は臨界点において発散することから、ポリマーブレンドの臨界点における χN が2であることが確認できる。一方、ブロックポリマーにおいては、臨界点での χN は10.5であり、ブロックポリマーが化学結合を有しているために、相転移のためにはより大きな相互作用パラメタが必要であることも理解できる。

3-3 ミクロドメイン形態を決定する物理的因子^{6,8)}

一番簡単な構造のブロックポリマーであるジブロックポリマーの場合、マイクロ相分離構造としては、図8に示したような4種類(ラメラ、ジャイロイド、シリンダ、BCC)のマイクロ相分離構造が主として現れる(実際には、準安定構造である穴あきラメラや、最近発見されたfddd構造等もある)。

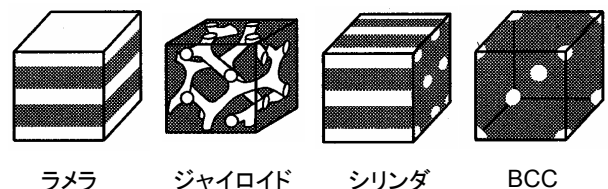


図8 ジブロックポリマーの代表的なマイクロ相分離構造

ジブロックポリマーが秩序構造において、このように多種の構造パターン(マイクロドメイン形態)を示す理由について、簡単に考察を行う。

χN の数値が大きな領域では、AセグメントとBセグメントの間の反発の効果が大きく、相分離の界面はシャープになる。このとき、マイクロ相分離構造は、異なるセグメント同士の接触に起因した界面エネルギーと、ポリマー鎖の伸びに起因する弾性エネルギー、そして、界面の曲がり具合(曲率)に起因する曲げ弾性エネルギーの三つのエネルギーの競合によって決められる。

最も簡単な構造であるラメラ構造の場合、界面は平面であるので、曲げ弾性エネルギーの寄与はなく、層構造の周期Dは界面エネルギーとポリマー鎖の弾性エネルギーとの競合に支配される。ポリマー鎖の鎖長をNとした場合、上記の二種のエネルギーを考慮した自由エネルギーの最小化から、以下

の関係が導かれており、実験およびシミュレーションで実際に確認されている。

$$D \sim N^{2/3} \quad (18)$$

次に、曲率について簡単な考察を行う。ジブロックポリマーのブロック比 (f) の変化に伴う界面における曲率の変化は、ジブロックポリマーを形成するそれぞれのセグメントが、各ドメイン空間を一樣に占めるという密度の一樣性と、比圧縮性の原理から説明することが出来る。

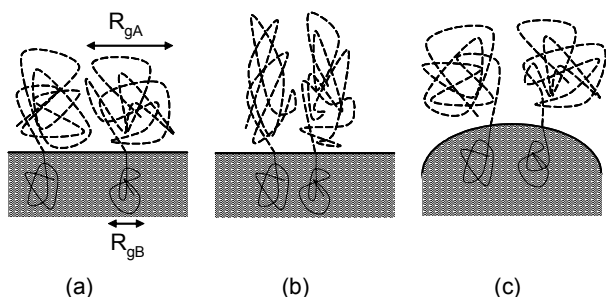


図9 ミクロ相分離状態での各ドメイン形態を決定する因子

例えば、図9に示したように、Aブロックのセグメント数が、Bのそれよりも大きい場合、AとBの両部分鎖が、それぞれ最大の形態エントロピーを持つように、各ドメインに配置することを考えてみる。セグメント数が異なるのであるから、それぞれの部分鎖の慣性半径は、 $R_{gA} > R_{gB}$ となる。この場合、図中の(a)のように、A相のセグメント密度が最適になるように配置するとB相のセグメントは過疎となってしまう、B相を最適化するとA相が過密となってしまう。この場合、Aブロックを形成する部分鎖が、(b)のように界面に垂直に変形すれば、一樣なセグメントの充填は可能となるが、自由エネルギーも増加してしまうため、不安定になると考えられる。したがって、形態エントロピーの減少を最小にし、AおよびB相における各セグメントの一樣な充填を満たすためには、界面が(c)のように曲率を有することが要請される。

曲がった界面は、平らな界面に比べて、曲げによる余分の弾性エネルギーを持っている。この弾性エネルギーについて、もう少しだけ詳しく見てみよう。

最初に、曲率の定義を明確にしておこう。曲面(二次元面)上の任意の点において、この曲面の法線を共通に含み、互いに直交する二平面でこの曲面を切ったときの切り口に出来る二つの曲線の曲率半径の最大値と最小値を R_1 、 R_2 としたとき、それぞれの逆数である $1/R_1$ 、 $1/R_2$ を主曲率、その幾何平均を平均曲率と呼ぶ。界面がそのつながり具合(トポロジー)を変えない範囲で変形するとき、曲げ弾性エネルギーは、平均曲率の関数となり、これを低減するために、界面は平均曲率の小さな形状を好む傾向がある。ここで、平均曲率が0ということが、必ずしも、平面を意味しないということに注意する

必要がある。すなわち、主曲率が反対符号で大きさが同じときには、鞍型の曲面の場合でも平均曲率は0となりうる。実際、ジャイロイドのような複雑な構造においては、至る所で平均曲率が0となる極小界面と呼ばれる曲面に非常に近いことが知られている。

実際のミクロ相分離構造においては、平均曲率は一定ではなく、界面の変化に伴って生じるポリマー鎖の伸びの弾性エネルギーの効果も重要となる。したがって、ミクロ相分離構造は、前述の三種類のエネルギーの競合で平衡構造が形成されていると考えることが出来る。

ここまで示してきたように、ジブロックポリマーのミクロ相分離は、異種セグメント間の斥力相互作用パラメータに起因して秩序状態を形成しようとする際に、化学的な結合が存在することで、その空間的な配置が規制されることにより生じている。これらのミクロ相分離挙動は、 χN やブロック比 f により、一般性を持った相図として記述できる(詳細は付録2を参照)。

4 シミュレーションの可能性

近年の計算機科学の飛躍的な発展により、大規模なシミュレーションが簡便に行えるようになってきている。一例として、フリーなシミュレーションソフトウェアとして利用可能な、OCTA(Open Computational Tool for Advanced Material Technology)⁹⁾を挙げることができる。このOCTA上の自己無撞着場(SCF)理論に基づくシミュレーターであるSUSHIにより、平均場近似の下でポリマー鎖の経路積分を解析することで、ポリマー混合時の自由エネルギー変化およびそれに伴う平衡構造について定量的に解析することが出来る。

この手法により、任意の χN やブロック比 f における各種ミクロ相分離構造における自由エネルギーを算出し、その大小を比較することにより、平衡論的に安定なドメイン構造を予測できる。それを χN - f 空間にプロットすることで相図を作成できる。実際、ジブロックポリマーの相図については、以前に類似の方法で報告されたものと同一の結果が得られている。また、この手法の応用で、ABCトリブロックポリマーが形成する複雑なミクロ構造の検討も盛んに行われている。

また、ポリマーブレンド系の界面のダイナミクスの様子を再現することも可能であるし、さらには、界面張力も計算で求めることも可能となっている。

このようなシミュレーションを活用することにより、今後のブロックポリマー系の開発は更に加速していくものと考えられる。

参考文献

- 1) P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press
- 2) 田中, “高分子の物理学”, 裳華房
- 3) 西, 中嶋, “高分子ナノ材料”, 共立出版
- 4) 土井, 小貫, “現代の物理学 19: 高分子物理・相転移ダイナミクス”, 岩波書店
- 5) 井上, 扇沢, “高性能ポリマーアロイ: 第三章”, 高分子学会編, 丸善
- 6) 橋本, 竹中, “高性能ポリマーアロイ: 第四章”, 高分子学会編, 丸善
- 7) G. R. ストロープル, “高分子の物理”, シュプリンガー・フェアラーク東京
- 8) 川勝, “高分子物理の基礎”, サイエンス社
- 9) <http://octa.jp>

(付録1) Flory-Huggins格子理論の導出に関する簡単な説明
混合に伴う自由エネルギーの変化を評価するために、格子モデルを使った統計理論が提案されている。

この理論において、ポリマーあるいは溶媒を構成する各セグメントの体積を同一とした場合、異なるセグメントが同一の空間位置を占めることが出来ないという制限条件を満たすことが要件である。すなわち、溶液全体の体積 V をセグメント体積(=a³)の仮想的な基本セルに区切って、この格子にはセグメントが一つだけ配置されるものとする。このとき、格子セルの総数は、 $\Omega \equiv V/a^3$ である。この理論の導出を簡便に示すために、ポリマーではない N_1 個の溶質分子が N_2 個の溶媒分子と混合された場合のエントロピー項の算出方法を以下に記した。

混合におけるエントロピーは、配置させる可能な方法の数 W を数え上げれば、ボルツマンの関係式($S_{mix} = k_B \ln W$)から求められる。ここで、 W は以下のような組み合わせと考えることができるので、

$$W = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= k_B \ln W = k_B \{ \ln(N_1 + N_2)! - \ln N_1! - \ln N_2! \} \\ &= k_B \{ (N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 \} \\ &= -k_B \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \end{aligned}$$

なお、二行目への変換はStirlingの公式($\ln n! = n \ln n - n$)を用いた。

セグメントの総数を $M = N_1 + N_2$ とすると、溶質および溶媒の体積分率は以下になるので、

$$\phi_1 = \frac{N_1}{M} = \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \quad \phi_2 = \frac{N_2}{M} = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

結局、混合によるエントロピー変化は下式で表され、ポリマーの場合の式(4)と類似した形になる。

$$\Delta S_{mix} = -M \cdot k_B (\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2)$$

ポリマーの場合には、各セグメントが連結した効果が重要であり、実際には、Floryらはポリマーと溶媒分子を別々に準備した状態(基準状態)から測った溶液のエントロピーを、ポリマーの仮想的な結晶状態からの解配向のエントロピーも考慮して算出している。この導出の詳細を確認されたい方は、参考資料^{1,2)}を参照して頂きたい。

(付録2) 経路積分の無次元化

SCF理論において、経路積分 Q は以下の式で表され、ポリマー鎖のコンフォメーションを考慮した形で平衡状態における鎖中のセグメントの濃度分布を求めることが出来る。

$$\frac{\partial Q}{\partial s} = \frac{b^2}{6} \nabla^2 Q - VQ$$

(ここで、 V は自己無撞着場であり、 b は有効結合長である。)

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \text{ であるから、無次元化のために、} \begin{cases} s = N\tilde{s} \\ \mathbf{r} = l_0 \tilde{\mathbf{r}} \end{cases} \text{ とおい}$$

た(但し、 N はポリマーを形成するセグメント数)場合、

$$\nabla^2 = \frac{1}{l_0^2} \tilde{\nabla}^2 \text{ となり、上式は、以下のように変形できる。}$$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial Q}{\partial \tilde{s}} = \frac{b^2}{6} \frac{1}{l_0^2} \tilde{\nabla}^2 Q - VQ$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \tilde{s}} = \frac{Nb^2}{6} \frac{1}{l_0^2} \tilde{\nabla}^2 Q - NVQ$$

また、 $V = \sum_{K'} \chi_{kk'} \Phi_{K'} = \chi \Phi$ であるから、結局、

$$\frac{\partial Q}{\partial \tilde{s}} = \frac{Nb^2}{6} \frac{1}{l_0^2} \tilde{\nabla}^2 Q - \chi N \Phi Q$$

と書ける。

$$\frac{Nb^2}{6} \frac{1}{l_0^2} = 1, \text{ すなわち、} l_0 = \sqrt{\frac{Nb^2}{6}} = R_g \text{ と } l_0 \text{ を定めれば、}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \tilde{s}} = \tilde{\nabla}^2 Q - \chi N \Phi Q$$

と書くことが出来る。

このことから、 χN で系が記述でき、 R_g が特徴長さであることが判る。