

# ● 高分子鎖の絡み合いを考慮した重合反応を伴う相分離ダイナミクス

東亜合成株式会社 基盤技術研究所 飯田 優羽

高分子材料を高機能化するために、複数種類の高分子を混合するという方法がよくとられる。一般に高分子は互いに反発しあうため相分離し、大量成分が連続相を形成する。しかしながら、重合反応によって誘起される相分離（反応誘起相分離）では、少量の成分が連続相を形成するため、通常の相分離構造を持つ物質とは異なる物性を示し、興味深い。そこで本研究では、反応誘起相分離での相分離構造形成ダイナミクスのモデル化を試みた。

本研究では、高分子鎖の動きやすさが相分離構造形成に大きな影響を与えると考え、高分子鎖の絡み合いを取り入れてモデル化を行った。このモデルでは実現象と同様に少量成分が連続相となったが、しばらくすると、通常の相分離と同様に大量成分が連続相となってしまうことが明らかになった。

## 1 緒言

一般に高分子材料は、複数種類の高分子を混ぜ合わせることで、高機能化を実現している。したがって、高分子材料を設計・開発するためには、高分子材料の混合状態を正しく予測、制御する必要がある。このような背景で、高分子混合系の研究は盛んに行われてきた。

よく知られているように、異なる種類の高分子を混合すると、一般に、水と油のように互いに反発しあい、相分離が起こる。例えば、2種類のポリマーA、Bを混合すると、Aの高分子鎖が濃厚に存在するA相と、Bの高分子鎖が濃厚に存在するB相とに分かれる。このとき混合比率に偏りがあれば、大量成分が連続相、少量成分が孤立相となる、いわゆる海島構造を形成する<sup>1)</sup>。このような相分離構造は、相と相の境界（界面）をできるだけ少なくしようとした結果であると理解できる。なぜなら、界面は異なる成分との接触が多く、高分子としては居心地が悪い。したがって、界面をできるだけ少なくする相分離構造を形成するのは、当然の帰結である。

しかしながら近年、海島構造とは異なる相分離構造を作る現象として、反応誘起相分離という現象が報告<sup>2-5)</sup>されている。反応誘起相分離とは、大量のモノマーA中に少量のポリマーBを溶解・相溶させた配合系において、モノマーAの*in situ*重合により、ポリマーAとポリマーBとの相分離を誘起するものである。このとき形成される相分離構造は、少量成分であるポリマーBが連続相（このような構造を相反転構造と呼ぶことにする）となる。この現象をうまく利用すれば、我々はより自在に高分子材料を設計・開発する事が可能になる。そこで、本研究は反応誘起相分離による相反転構造の形成機構を理解する事を目的とした。具体的には、反応誘起相分離によって形成される、相反転構造を予測する理論モデルを提案する。

## 2 理論

この章では、今回提案する反応誘起相分離の理論モデルについて説明する。モデルの詳細に触れる前に、今回提案するモデルの基礎となる、既存の理論モデルを説明する。

### 2.1 Flory-Hugginsモデル

物理学の考え方によれば、十分に長時間経過後に達成される状態は、自由エネルギーが最も小さい状態である。例えば、常温に放置した氷が水になるという現象は、常温において、氷の自由エネルギーと水の自由エネルギーを比べると水の方が小さいため、常温では氷はいずれ水になる、と捉えられる。同様に、相分離するかどうか、相分離したときの自由エネルギーと、一様に混合したときの自由エネルギーを比べる事ができれば予測することが可能となる。

高分子混合系の自由エネルギーは、Flory-Huggins自由エネルギー<sup>6)</sup>が広く用いられている。それぞれ重合度 $N_A$ 、 $N_B$ であるポリマーA、Bを、Aの体積分率を $\phi$ 、Bの体積分率を $1-\phi$ で混合したときの自由エネルギー $F$ は、以下のように表される。

$$F = \chi\phi(1-\phi) + \frac{\phi}{N_A} \log \phi + \frac{(1-\phi)}{N_B} \log(1-\phi) \quad (1)$$

ここで $\chi$ はAとBの間に働く相互作用の大きさを表す量で、 $\chi$ パラメータと呼ばれる。この値が大きいほど相手成分との接触を嫌う傾向を示し、相分離しやすくなる。第2、第3項は並進のエントロピー、あるいは混合のエントロピーと呼ばれ、この値が大きいほど均一に混ざる傾向を示す。また、この自由エネルギーは一様混合状態を基準とした表式である。したがって $F < 0$ であるならば、相分離状態は一様混合状態よりも自由エネルギーが低い事を表し、相分離状態が実現される。

### 2.2 GL-RPAモデル

前節のように、「相分離するかどうか」だけを議論するな

らば、Flory-Huggins自由エネルギーで事足りるが、今回は「相分離するとしたら、どのような相分離構造になるか」を議論する。つまり、仕込みの体積分率で自由エネルギーを表すのではなく、密度分布で自由エネルギーを表す必要がある。このように関数の形状（ここでは密度の空間分布）を与える事で、値が決まる関数を汎関数と呼び、特に、密度分布関数によって決まる汎関数を密度汎関数と呼ぶ。密度汎関数の形式をとる自由エネルギーモデルとしては、Flory-Huggins自由エネルギーを拡張したFlory-Huggins-de Gennesモデル<sup>7)</sup>や、「高分子鎖形状」、「密度分布」、「高分子鎖に働く力」の3者の関係に矛盾が無い状態を求める自己無撞着場理論<sup>8)</sup> (Self-Consistent Field Theory、SCF理論) などがあるが、ここではGL-RPAモデル<sup>9,10)</sup>を用いる事にする。

GL-RPAモデルは、Ginzburg-Landau展開を使って表現される自由エネルギーモデルの一種である。Ginzburg-Landau展開とは、自由エネルギーを適切なパラメタを用いて多項式展開することで自由エネルギーを表す方法であり、ここでは密度分布関数をパラメタとして自由エネルギーを展開<sup>11)</sup>すると、

$$\begin{aligned}
 F[\{\phi_K(\mathbf{r})\}] &= F_0 + \sum_K \int d\mathbf{r} \Gamma_K^{(1)}(\mathbf{r}) \phi_K(\mathbf{r}) \\
 &+ \sum_{K,K'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Gamma_{KK'}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_K(\mathbf{r}) \phi_{K'}(\mathbf{r}') \\
 &+ \sum_{K,K',K''} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \Gamma_{KK'K''}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \phi_K(\mathbf{r}) \phi_{K'}(\mathbf{r}') \phi_{K''}(\mathbf{r}'') \\
 &+ \dots \quad (2)
 \end{aligned}$$

と書き表される。展開係数 $\Gamma_{K\dots K'}^{(n)}(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}')$ は、一般に乱雑位相近似 (Random Phase Approximation、RPA) を使って解析的に求めたVertex関数を用いられる<sup>11)</sup>。しかし、高次項になればなるほどVertex関数の導出は煩雑になる。そこでGL-RPAモデルでは、比較的容易に計算できる展開の低次項はVertex関数を用い、高次項は並進のエントロピーで代用する。展開の2次までVertex関数を用いるならば、

$$\begin{aligned}
 F[\{\phi_K(\mathbf{r})\}] &= F_0 + \sum_{K,K'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Gamma_{KK'}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_K(\mathbf{r}) \phi_{K'}(\mathbf{r}') \\
 &+ \frac{\phi_K(\mathbf{r})}{N_K} \log \phi_K(\mathbf{r}) - \mathcal{O}(\phi_K(\mathbf{r})^2) \quad (3)
 \end{aligned}$$

となる。ここで $\mathcal{O}(\phi_K(\mathbf{r})^2)$ は並進のエントロピーを表す $\frac{\phi_K(\mathbf{r})}{N_K} \log \phi_K(\mathbf{r})$ のうち、 $\phi_K(\mathbf{r})^2$ 以下の次数の項を表す。このようにGL-RPAモデルは、計算を一部簡略化する事で、適度な計算精度と利便性を兼ね備えることのできる理論である。

## 2.3 動的密度汎関数法

第2.1、2.2節では自由エネルギーについて述べてきた。前述のとおり、自由エネルギーを比べれば、最終的にどのような相分離構造が得られるか知る事ができる。しかし、この

ようにして予測される相分離構造は、十分に長時間経過後に達成される、最終的な構造である。実際の現象としては、このような最終的な構造が得られる事はまず無く、様々な理由により相分離が途中で停止してしまう事が常である。また、今回のように重合反応を伴う場合には、重合速度がモノマー密度に依存する事から、時々刻々と変化する密度分布を追っていく必要がある<sup>10)</sup>。そこでこの節では、密度の時間発展を記述する、動的密度汎関数法について説明する。

### 2.3.1 連続の式

はじめに、動的密度汎関数法の基礎となる、連続の式について説明する。

複数種類の高分子が混合された系を対象として、この混合溶液を仮想的な微小立方体で区切る事を考える。すると各立方体の内部には、密度に応じた数の高分子鎖が詰まっている事になる。高分子鎖の拡散により密度が変化するという事は、着目している立方体とそれに隣接する立方体との間で、高分子鎖の移動がある事を意味する。また、ひとまず重合反応の事を忘れてしまえば、高分子鎖は生成も消滅もしないし、種類が変わる事も無い。したがって、密度の時間変化を追うには、単位時間あたりに各立方体に入出入りする高分子の数を調べればよい。これを式で表すと、

$$\frac{\partial \phi_K(\mathbf{r})}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_K(\mathbf{r}) \quad (4)$$

となる。ここで、 $\phi_K(\mathbf{r})$ は高分子鎖種 $K$ の位置 $\mathbf{r}$ の密度 (位置 $\mathbf{r}$ にある立方体に含まれる高分子鎖種 $K$ の本数)、 $\mathbf{j}_K(\mathbf{r})$ は高分子鎖種 $K$ の位置 $\mathbf{r}$ での流量を表す。我々が欲しいのは密度であるので、流量の具体的な表式が必要である。

### 2.3.2 Fickの法則

連続の式を解けば、密度の時間発展を知る事ができるが、流量 $\mathbf{j}_K(\mathbf{r})$ については情報を与えていないため、解く事ができない。そこで、Fickの法則を用いて流量を定式化する。

Fickの法則の前に、まずは化学ポテンシャルについて説明する。化学ポテンシャルとは、外部とのやりとりによって1つの成分の分量が増減する際、どのくらい自由エネルギーが増減するかを表す量である。今の場合は、第2.3.1節で考えた立方体の1つに着目し、隣の立方体と高分子をやり取りしたら、1本あたりに自由エネルギーがどのくらい変化するかを表す量、と考えればよい。「成分量が増減したときの自由エネルギーの変化の係数」と読み取る事もできるので、位置 $\mathbf{r}$ における高分子鎖種 $K$ の化学ポテンシャルを $\mu_K(\mathbf{r})$ とする

$$\mu_K(\mathbf{r}) = \frac{\delta F}{\delta \phi_K(\mathbf{r})} \quad (5)$$

と表す事ができる。

Fickの法則は、流量が化学ポテンシャルの勾配に比例する、というものである。

$$\mathbf{j}_K(\mathbf{r}) = -L\nabla\mu_K(\mathbf{r}) \quad (6)$$

ここで、 $L$ は運動係数と呼ばれる量である。流量は、流れる成分が多ければ多いほど増えるから、運動係数には密度を用いて、

$$\mathbf{j}_K(\mathbf{r}) = -\phi_K(\mathbf{r})\nabla\mu_K(\mathbf{r}) \quad (7)$$

とするのが妥当である。

以上の連続の式とFickの法則をあわせることによって、密度の時間変化を予測する方程式

$$\frac{\partial\phi_K(\mathbf{r})}{\partial t} = \nabla \cdot [\phi_K(\mathbf{r})\nabla\mu_K(\mathbf{r})] \quad (8)$$

が定式化される。特に、自由エネルギーのモデルにGinzburg-Landau型の自由エネルギーを用いる場合、この時間発展方程式は時間依存Ginzburg-Landau方程式<sup>12,13)</sup> (Time Dependent Ginzburg-Landau, TDGL) と呼ばれる。Fickの法則と連続の式を組み合わせた時間発展方程式では、化学ポテンシャルの勾配によってのみ濃度分布が更新されるため、自由エネルギーが単調に減少することが保証される。

## 2.4 重合反応

ここまで、高分子鎖1本1本の状態を記述するのではなく、密度分布を記述することで定式化を行ってきた。このように定式化してしまえば、重合反応を取り入れるのはたやすい。ここでは例として、ポリマーA (pA)、ポリマーB (pB)、モノマーA (mA) の3成分からなる系を考える。重合反応は様々に考えられるが、ここでは問題を簡単にするため、ラジカル反応を想定して、モノマーAが瞬時に単一分子量のポリマーAに転換されるとする。この反応は1次反応であるから、重合反応によるモノマーAとポリマーAの濃度変化は、反応速度定数を $k$ として

$$\frac{d\phi_{mA}}{dt} = -k\phi_{mA} \quad (9.1)$$

$$\frac{d\phi_{pA}}{dt} = k\phi_{mA} \quad (9.2)$$

とかける。重合反応はごく局所的に起こるとして差し支えないから、ここで用いた濃度を場所に依存する表式に置き換える事が正当化される ( $\phi_{mA} \rightarrow \phi_{mA}(\mathbf{r})$ )。最後に時間発展方程式(8)と組み合わせる事により、

$$\frac{\partial\phi_{pA}(\mathbf{r})}{\partial t} = \nabla \cdot [\phi_{pA}(\mathbf{r})\nabla\mu_{pA}(\mathbf{r})] + k\phi_{mA}(\mathbf{r}) \quad (10.1)$$

$$\frac{\partial\phi_{pB}(\mathbf{r})}{\partial t} = \nabla \cdot [\phi_{pB}(\mathbf{r})\nabla\mu_{pB}(\mathbf{r})] \quad (10.2)$$

$$\frac{\partial\phi_{mA}(\mathbf{r})}{\partial t} = \nabla \cdot [\phi_{mA}(\mathbf{r})\nabla\mu_{mA}(\mathbf{r})] - k\phi_{mA}(\mathbf{r}) \quad (10.3)$$

が得られる。これら3本の方程式を解けば、重合反応を伴う系の相分離過程を知る事ができる。

この定式化の方法では、重合反応の効果は自由エネルギーに組み込まれていない。したがって、上記の時間発展方程式を使って相分離過程をシミュレートした場合、重合反応による密度変化の影響から、必ずしも自由エネルギーが単調に減少するとは限らない。それゆえに、もはや自由エネルギーの時間変化から系が最安定状態に到達しているかどうかは議論することができなくなっている。

## 2.5 絡み合いと重合反応を考慮したモデル

ここまで重合反応を考慮した相分離の動力学的モデル化を行ってきた。このようなモデルは、用いる自由エネルギーモデルや重合反応の機構は違えども、これまでに数多く報告<sup>14-17)</sup>がなされている。そして筆者の知る限り、特殊な系<sup>10)</sup>を除けば、相反転構造を形成するようなモデルは存在しない。

一方で、大量のモノマーと少量のポリマーの2成分系の相分離現象ではあるが、少量のポリマーが連続相を形成する、粘弾性相分離と呼ばれる現象が報告<sup>18-20)</sup>されている。粘弾性相分離がおこるような系では、ポリマーどうしは絡み合う事によって、大幅に動きが阻害・制限されてしまうが、モノマーは絡み合う事が無いために、自由に動き回ることができる<sup>21,22)</sup>。このくらいの時間スケールで現象を捉えると、モノマーはポリマーに比べて非常に速く動き回ることができるため、液体として振る舞う。一方、ポリマーはほとんど動くことができないので、固体のように振る舞う。結果として、動き回れるモノマーが動けないポリマーを押しつけて孤立相を形成することで、相反転構造を形成する<sup>19)</sup>。しかしながら、より長い時間スケールで現象を捉えれば、絡み合っているポリマーもいずれ絡み合いがほどけるために、液体のように振る舞う。したがって、最終的には一度形成した相反転構造も、非常に長時間待たば、大量成分が連続相となる通常の相分離構造(海島構造)へと変化する。

このように粘弾性相分離の場合は、相反転構造を形成してもその構造を長時間とどめておくことはできない。しかし、ポリマーA (pA)、ポリマーB (pB)、モノマーA (mA) の3成分からなる系に代表される反応誘起相分離の場合では、モノマーAが重合反応によって減少する。その結果、もともと絡み合っているポリマーBはさらに絡み合うことになり、粘弾性相分離の場合に比べ非常に長時間にわたり絡み合い続けることが想定される。つまり、モノマーAが重合すればするほどポリマーBが固体的に振る舞うため、十分に重合が進めば、事実上、相反転構造を維持し続けることができると筆者は考えた。そこで、この節では絡み合いを考慮した場合の流量を定式化する。その後、Fickの法則を用いて表現した流量をこの流量でおきかえることにより、絡み合いを考慮した場合の相分離挙動を記述することにする。

### 2.5.1 絡み合った高分子鎖の運動

ここでの議論は詳細に触れると非常に煩雑になるため、要

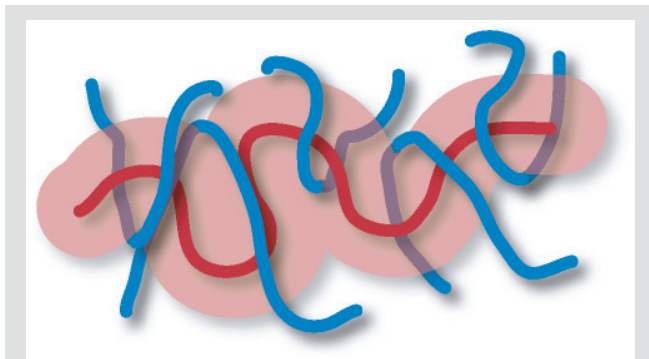


Fig. 1 絡み合った高分子鎖の概念図

1本の高分子鎖(赤)に着目すると、周囲を無数の高分子鎖(青)が取り囲んでいることから、運動に制限が加わっている。この効果を赤い鎖を取り囲む“管”として取り扱っている。

点を述べるにとどめる。詳細は文献<sup>21)</sup>を参照されたい。

高分子はある程度濃厚になると互いに絡み合うことにより、自由な拡散が阻害される。ここで1本の高分子鎖に着目すると、この高分子鎖は周囲の高分子鎖が形成する管の中を這うように運動すると捉えることができる<sup>23)</sup> (reputation理論; Fig. 1)。このように管に囲まれていると、移動する方向が制限され、着目している高分子鎖と管の間に摩擦が生じる。

このような絡み合いの効果を考慮すると、流量は

$$\phi_K(\mathbf{r}) \frac{\partial \mathbf{v}_K(\mathbf{r})}{\partial t} = -\zeta_K(\mathbf{r})(\mathbf{v}_K(\mathbf{r}) - \mathbf{v}_T(\mathbf{r})) + \phi_K(\mathbf{r}) \nabla \mu_K(\mathbf{r}) - \frac{\zeta_K(\mathbf{r})}{\sum_{K'} \zeta_{K'}(\mathbf{r})} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (11.1)$$

$$\mathbf{j}_K(\mathbf{r}) = \phi_K(\mathbf{r}) \mathbf{v}_K(\mathbf{r}) \quad (11.2)$$

と表され、 $\zeta_K(\mathbf{r}) = \phi_K(\mathbf{r}) \frac{N_K}{N_e} \zeta_{0K}$ である。ここで、 $\mathbf{v}_T(\mathbf{r})$ は高分子鎖を取り囲む管の移動速度、 $\zeta_{0K}$ は高分子鎖種 $K$ の摩擦定数、 $N_e$ は絡み合い点間セグメント数、 $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r})$ は粘弾性の起源となる、絡み合いに起因して発生する応力である。第1項は管との間に働く摩擦の効果を表し、第2項はFickの法則による流れ、第3項は絡み合いによる応力が流れを阻害させる効果を表す。流量を決定するには、応力発生モデル(構成方程式)を決める必要がある。

## 2.5.2 構成方程式

高分子の粘弾特性を記述するための構成方程式は様々な提案されており、Maxwell modelやVoigt modelなどがよく知られている。しかしながら、どの構成方程式も得手不得手があり、万能に現象を記述できる構成方程式は存在しない<sup>24, 25)</sup>。本研究のコンセプトは「重合反応を伴う粘弾性相分離」であることから、粘弾性相分離の先行研究<sup>26)</sup>に倣い、構成方程式にConvective Maxwell modelを採用することにした。応力 $\boldsymbol{\sigma}$ は体積応力 $\boldsymbol{\sigma}_B$ とせん断応力 $\boldsymbol{\sigma}_S$ に分けて取扱うと、それぞれ

$$\frac{D}{Dt} \tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\tau_B(\mathbf{r})} \tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r}) + G_B(\mathbf{r}) \nabla \cdot \mathbf{v}_T(\mathbf{r}) \quad (13)$$

$$\boldsymbol{\sigma}_B(\mathbf{r}) = \tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r}) \mathbf{I} \quad (14)$$

$$\frac{D}{Dt} \boldsymbol{\sigma}_S(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\sigma}_S(\mathbf{r}) \cdot \nabla \mathbf{v}_T(\mathbf{r}) + (\nabla \mathbf{v}_T(\mathbf{r}))^T \cdot \boldsymbol{\sigma}_S(\mathbf{r}) - \frac{1}{\tau_S(\mathbf{r})} \boldsymbol{\sigma}_S(\mathbf{r}) + G_S(\mathbf{r}) \{ \nabla \mathbf{v}_T(\mathbf{r}) + (\nabla \mathbf{v}_T(\mathbf{r}))^T \} \quad (15)$$

という時間発展方程式に従うことになる。ただし、

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_T(\mathbf{r}) \cdot \nabla \quad (16)$$

である。ここで $\tau_B$ 、 $\tau_S$ 、 $G_B$ 、 $G_S$ はそれぞれ体積応力、せん断応力の緩和時間と弾性率であり、 $\mathbf{I}$ は単位テンソルである。先行研究<sup>26)</sup>ではポリマーとモノマーの系を対象としており、緩和時間と弾性率はともにポリマーの密度 $\phi(\mathbf{r})$ に依存する変数として表されている。一方、本研究ではポリマー2種とモノマー1種の3成分系を対象としているため、そのまま先行研究<sup>26)</sup>と同様の密度依存性を用いることはできない。そこで以下に定義する、局所重合度 $N(\mathbf{r})$ をポリマー密度 $\phi(\mathbf{r})$ の代わりに用いることにした。

$$N(\mathbf{r}) = \sum_{K=mA, pA, pB} N_K \phi_K(\mathbf{r}) \quad (17)$$

このような定義を用いると、 $\phi(\mathbf{r})$ と $N(\mathbf{r})$ で値域は異なるものの、緩和時間と弾性率に対して本質的に同じ密度依存性を与えるものと期待できる。また、第2.5.1節でモノマーを非常に短いポリマーとして取り扱っているため、整合性を保つために、モノマーをポリマーと同等に取り扱った。

以上から、体積応力、せん断応力の緩和時間および弾性率はそれぞれ、

$$\tau_B = \tau_B^0 N(\mathbf{r})^2 \quad (18.1)$$

$$\tau_S = \tau_S^0 N(\mathbf{r})^2 \quad (18.2)$$

$$G_B = G_B^0 \Theta(N(\mathbf{r}) - N_e) \quad (18.3)$$

$$G_S = G_S^0 N(\mathbf{r})^2 \quad (18.4)$$

と表すことにした。ただし、 $\tau_B^0$ 、 $\tau_S^0$ 、 $G_B^0$ 、 $G_S^0$ は定数であり、 $\Theta(x)$ は $x > 0$ で1、 $x < 0$ で0をとるステップ関数である。

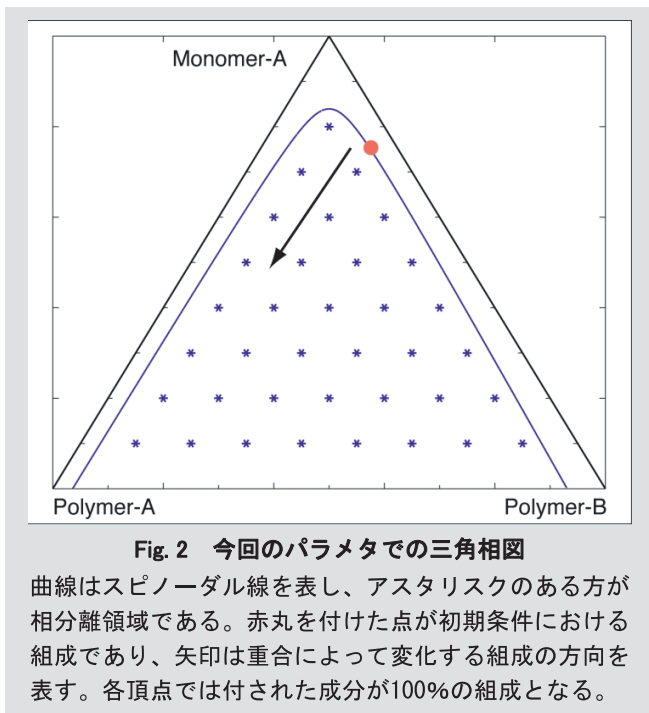
	ポリマーA	ポリマーB	モノマーA
体積分率 $\phi_K$	0.1	0.2	0.7
セグメント数 $N_K$	10.0	10.0	0.1
摩擦定数 $\zeta_K^0$	0.1	0.5	0.1

	$pA, pB$	$mA, pB$	$pA, mA$
$\chi_{KK'}$	2.0	2.0	0.0

	体積応力(B)	せん断応力(S)
弾性率 $G$	10.0	2.0
緩和時間 $\tau$	10.0	10.0
絡み合い点間セグメント数 $N_e$	3.0	

Table 1 今回のシミュレーションで用いたパラメータ一覧

$\chi$ パラメータはポリマーAが重合していない場合に一樣混合状態になるように、体積分率はシミュレーション開始時にスピノダル線上にあるように決定した。弾性率、緩和時間は粘弾性相分離のシミュレーション<sup>26)</sup>で用いられた数値を基に決定した。

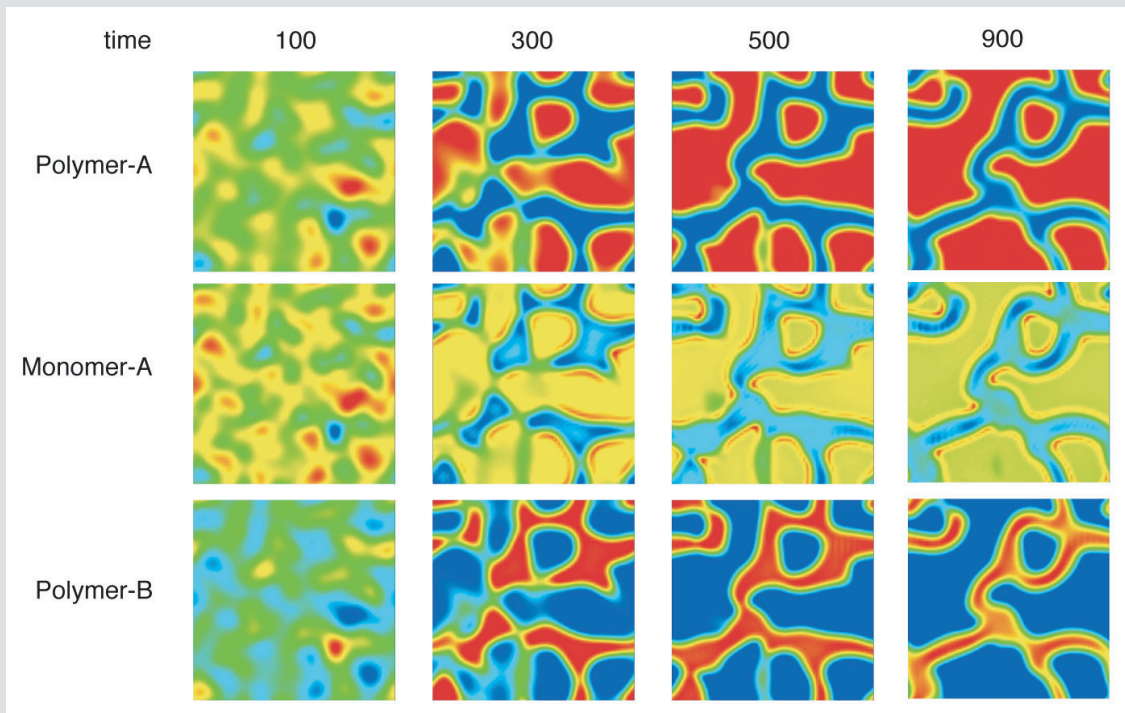


### 3 結果と考察

第2章で導出した式を用いて、シミュレーションを行った。主なパラメタをTable 1に示す。この初期条件は、スピノーダル線上に相当する(Fig. 2)。また、反応速度定数 $k = 2^{-14}[1/\Delta t]$ 、シミュレーションの時間刻み $\Delta t = 1.0 \times 10^{-3}$ とした。

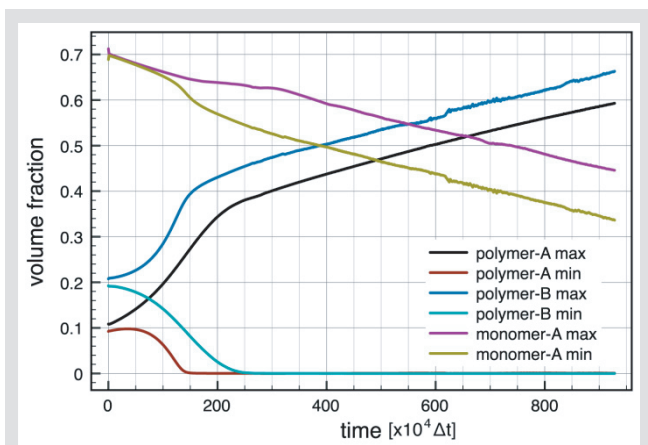
Fig. 3にシミュレーションのスナップショットを示す。シミュレーション開始後しばらくして、ポリマーAの密度が高い領域(Aドメイン)と、ポリマーBの密度が高い領域(Bドメイン)が出現し、相分離が始まった(time=100)。この時点では、モノマーAはほぼ空間に均一に分布している(Fig. 4)。その後、モノマーAの密度揺らぎが増大してくると、孤立していたBドメインどうしを結びつけるネットワークが形成され、Bドメインが明確な連続相となった(time=500)。連続相を形成する成分が相手成分を排出し、ネットワークを形成する様子は、2成分の粘弾性相分離の場合と類似している。ただし今回の重合反応系では、相分離が進行してもBドメイン内のモノマーAの量は大きく変化せず、重合して生成したポリマーAがBドメイン内から排出されている。これは、ポリマーAがBドメイン内でも生成しているにもかかわらず、Bドメイン内でポリマーAの密度がほぼ0で推移していることから理解できる(Fig. 4)。また連続相となったBドメインは、形成された直後は幅に分布があったが、最終的にはほぼ均一幅となった(time=900)。この時点でのモノマーコンバージョンは約50%程度であった。

比較として、絡み合いを考慮しない場合の結果をFig. 5に示す。絡み合いを考慮した場合に比べ即座に相分離し、Bドメインが最初から明確な連続相を形成した。絡み合うことで高分子鎖の拡散が抑えられることから、絡み合いを考慮した場合に比べ、考慮しない場合に相分離が速く進行するのは、



**Fig. 3 絡み合いを考慮したモデルでの密度分布のスナップショット**

色は青から赤になるにつれてそれぞれの密度が高いことを表す。色の設定は各時刻・各成分で独立であることに注意されたい。相分離するとポリマーAの孤立ドメインが出現し、若干融合しながら長時間孤立相のままであった。



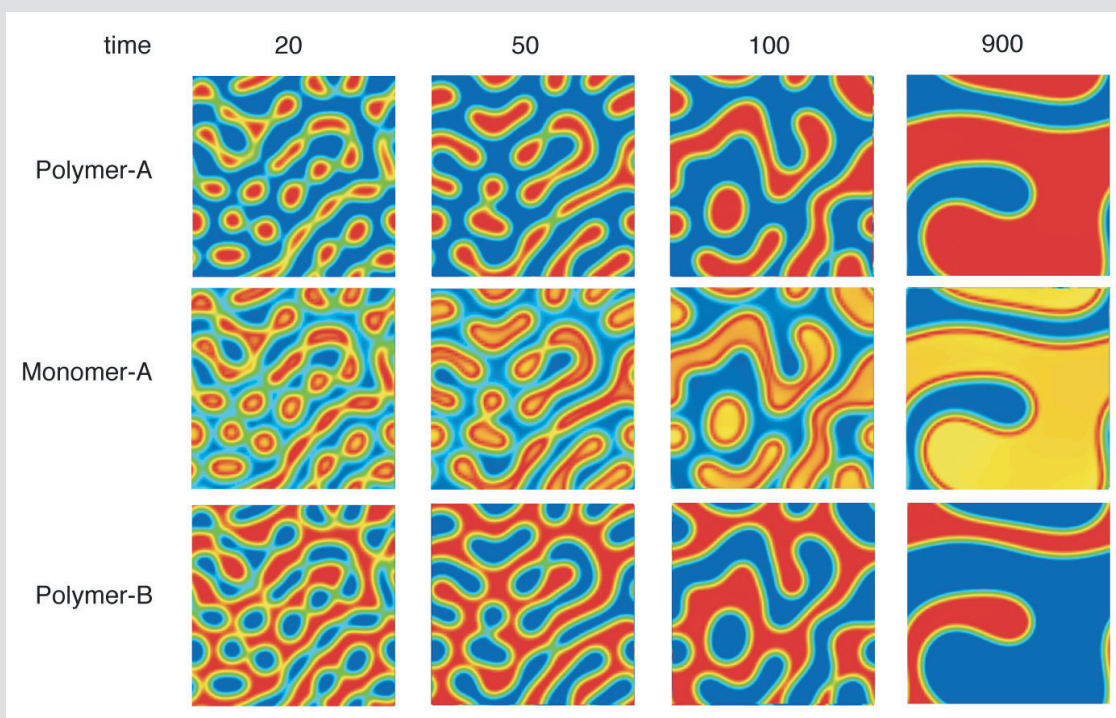
**Fig. 4 各成分における密度の最大値・最小値の時間変化**  
 time=100付近の相分離の開始とともに、各成分とも最大値と最小値の差が急激に大きくなる。その後も重合反応によってポリマーAが増え続けるため、ポリマーA、ポリマーB密度の最大値は単調に増加した。

極めて自然である。重合反応が進むに従い、孤立相となっているAドメインは、それぞれ徐々に大きくなっていく。ドメインが大きくなることによって、隣り合うドメイン間の距離が近くなるが、絡み合いを考慮した場合は異なり、容易に融合した。このようにAドメインが容易に融合できるのも、Bドメインを形成しているポリマーBが絡み合っていないために、即座に拡散するためであると理解できる。

これら2つのシミュレーション結果をまとめると、絡み合

いを考慮した場合の挙動は以下のように考えられる。今回のパラメタにおいては、相分離開始初期ではポリマーAの体積分率が小さいため、ポリマーAが孤立相となる。その後重合反応により、個々のAドメインは大きくなるが、BドメインではモノマーAが減少している事もあり、ポリマーBが非常に絡み合い拡散が遅くなっている。Bドメインは既に連続相となっているから、ポリマーBが動いてBドメインが分断されない限り、ポリマーBの絡み合いがほどけるくらいの時間までAドメインの融合が抑えられる。このような過程で、今回のモデルでは相反転構造が形成された。

しかしながら今回設定したパラメタでは、ポリマーBの絡み合いがほどけるくらいの時間は、どんなに長く見積もっても、重合反応が十分進む時間に比べ、遥かに短い。実際に反応誘起相分離を利用して作成した材料では、重合反応が終わってからさらに長時間経過しても、相分離構造は変化しないことから、今回のモデルでは実現象を忠実に説明することはできなかった。



**Fig. 5 絡み合いを考慮しないモデルでの密度分布スナップショット**

色の意味はFig. 3と同様。絡み合いを考慮した場合に比べ、即座に相分離する。ポリマーAのドメインの融合も非常に容易に起こる。シミュレーション系が小さいためか、両成分が連続となる共連続構造に落ち着いた。

## 4 結論

反応誘起相分離による、相反転構造形成を予測するモデルを提案した。このモデルでは、重合開始初期では、最終的に大量成分となるポリマーAが少量であるために孤立相を形成し、形成した孤立相は、連続相を作っているポリマーBが絡み合っているために融合する事ができず、そのまま大きくなる。その結果、大量成分になっても孤立相のままではいらぬ。しかしながら、この孤立相はポリマーBの絡み合いがほどけると融合し、いずれ連続相となってしまうことが、実現象とは異なる。したがって今回提案したモデルは、初期の構造形成過程に対しては、ある程度妥当なモデルであると考えられるものの、後期過程に対しては実現象を説明するモデルではなかった。この相違が、モデル自体が間違っていることによるものなのか、後期過程は別のモデルが必要になるためなのかは、わからない。今後は実験結果を基にモデルの修正を図ることで、反応誘起相分離による構造形成機構をより詳細に理解したい。

## 引用文献

- 1) G. R. Strobl, J. T. Bendler, R. P. Kambour, A. R. Shultz, *Macromolecules*, **19**, 2683 (1986).
- 2) H. Nakanishi, M. Satoh, T. Norisuye, Q. T. -C. Miyata, *Macromolecules*, **37**, 8495 (2004).
- 3) H. Nakanishi, M. Satoh, T. Norisuye, Q. T. -C. Miyata, *Macromolecules*, **39**, 9456 (2006).
- 4) T. Inoue, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 119 (1995).
- 5) K. Yamanaka, T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
- 6) T. Kawakatsu, "Statistical Physics of Polymers", Springer-Verlag, Berlin (2004).
- 7) P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4756 (1980).
- 8) M. W. Matsen, M. Schick, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2660 (1994).
- 9) Y. B. -Raviv, Z. -G. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3428 (2000).
- 10) Y. Iida, T. Kawakatsu, R. Motokawa, S. Koizumi, T. Hashimoto, *Macromolecules*, **41**, 9722 (2008).
- 11) L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
- 12) M. Bahiana, Y. Oono, *Phys. Rev. A*, **41**, 6763 (1990).
- 13) J. G. E. M. Fraaije, *J. Chem. Phys.*, **99**, 9202 (1993).
- 14) S. C. Glotzer, D. Stauffer, N. Jan, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 4109 (1994).
- 15) J. J. Christensen, K. Elder, H. C. Fogedby, *Phys. Rev. E*, **54**, R2212 (1996).
- 16) Y. -M. Zhu, *Phys. Rev. E*, **54**, 1645 (1996).
- 17) Y. Zhu, Y. Ma, *Phys. Rev. E*, **67**, 021804 (2003).
- 18) H. Tanaka, *J. Phys. Cond. Matt.*, **12**, R207 (2000).
- 19) H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 787 (1996).
- 20) H. Tanaka, Y. Nishikawa, T. Koyama, *J. Phys. Cond. Matt.*, **17**, L143 (2005).
- 21) M. Doi, A. Onuki, *J. Phys. II France*, **2** 1631 (1992).
- 22) F. Brochard, P. G. de Gennes, *PhysicoChemical Hydrodynamics*, **5**, 313 (1983).
- 23) M. Doi, S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford Science Publishing, Oxford (1986).
- 24) F. A. Morrison, "Understanding Rheology", Oxford (2001).
- 25) R. G. Larson, "Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions", Butterworths (1988).
- 26) T. Araki, H. Tanaka, *Macromolecules*, **34**, 1953 (2001).