

ゲル化を伴う相分離過程での相秩序構造の形成

名古屋大学工学部応用物理 中沢 初美・関本 謙

1 はじめに

最近、AB二成分高分子混合系での光架橋によるゲル化の実験において、ミクロなIPNではなく、またマクロな相分離でもない、ラメラや斑状の相秩序構造が発見された[1]。これらは、不可逆ゲル化過程と相分離過程の競合によるものと考えられる。従ってその秩序構造形成の考察には、相分離と架橋反応の二つの過程を同時に記述するダイナミカルなモデル方程式を必要とする。我々は、A-polymerによる網目構造とB-polymerの高分子溶媒より成るゲルに系を限定し、網目構造内でA-polymerどうしの架橋反応が進む場合についてモデル化を行った。

2 架橋反応を伴うゲルの自由エネルギー

架橋反応を伴わない(終了した)通常のゲルの自由エネルギーは、混合の自由エネルギー

$$\tilde{\alpha}_{mix} = \int d\mathbf{x} \left[\frac{1-\phi}{N_B} \log(1-\phi) + \chi_{NP} \phi(1-\phi) + \frac{B}{2} |\nabla\phi|^2 \right] \quad (1)$$

と弾性の自由エネルギー(例えば等方な場合)

$$\tilde{\alpha}_{el} = \int d\mathbf{x} \frac{\nu_0}{2} \left[3 \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{3}{2}} - 3 + \log \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \right] \quad (2)$$

の和として書き表される。ここで、 ϕ はA-polymerの体積分率、 N_B はB-polymerの重合度、 ν_0 は架橋密度、 χ_{NP} はnetworkとB-polymer間の相互作用パラメータである。($k^B T = 1$ とする。)

ゲルにおいては体積分率の変化は、一様等方なreference stateからの変形によって表される。ゲルの変形のマトリクス \mathbf{F} [2]を、 $(\mathbf{F})_p^q \equiv \frac{\partial x_p^q}{\partial X^p}$ とすると、 $\phi_0 = \phi J$ ($J \equiv \det \mathbf{F}$)の関係が成り立つ。これらにより、自由エネルギーをゲルのreference stateでの座標 \mathbf{X} で書き直す。また相分離と架橋反応が同時に進行する場合の新たな架橋による弾性エネルギーを考慮するために、二重編目仮説によるパーマメント・セットの概念を適用する。従来パーマメント・セットは主にゴムの加硫などにおいて体積一定の条件下で議論されてきた。我々の問題では、ゲルの局所的な変形に対するパーマメント・セットを考え、この条件を課さない。(体積変化 J によって ϕ の変化が得られる。)そして段階的に架橋を加えていくFloryの理論(1960)[3]を連続化して、架橋反応が伴う場合の弾性エネルギーは次のように得られる。

$$\alpha_{el} = \int d\mathbf{X} \int_{-\infty}^t dt' \frac{1}{2} \frac{\partial \nu(\mathbf{X}, t')}{\partial t'} \left\{ \text{Tr} \left[(\mathbf{F}(t) \mathbf{F}^{-1}(t'))^T \mathbf{F}(t) \mathbf{F}^{-1}(t') \right] - 3 + \log J_t \right\} \quad (3)$$

$(J_t = \det \mathbf{F}(t)) \nu(\mathbf{X}, t)$ は、reference state の座標 \mathbf{X} での架橋密度である。これは、時刻 t' に新たに架橋した $\frac{\partial \nu(\mathbf{X}, t')}{\partial t'}$ による網目構造は時刻 t' での変形 $\mathbf{F}(t')$ を基準とした $\mathbf{F}(t)\mathbf{F}^{-1}(t')$ の分の弾性エネルギーを持つことを意味している。このことによって、相分離の過程における架橋反応の効果を、架橋が生成した時刻の変形が記憶されていく、というように取り込むことができる。

3 架橋反応を伴うゲルの変形のダイナミクス —— 一次元的な変形の場合 ——

得られた自由エネルギーよりゲルの応力テンソルが求められる。

$$(\Pi^R)_\mu^p = \frac{\delta(\alpha_{mix} + \alpha_{el})}{\delta(\mathbf{F}(t))_\mu^p} \quad (4)$$

以下、ゲルの変形のダイナミクスの定式化の手法を用いて、 $\mathbf{j}_v = (1 - \phi)\mathbf{u} + \phi\dot{\mathbf{x}}$ とし (ゲルの成分速度を $\dot{\mathbf{x}}$ 、高分子溶媒の成分速度を \mathbf{u} とする)、Darcy's law より $\mathbf{j}_v - \dot{\mathbf{x}} = -\mathcal{L}\nabla \cdot \Pi_t = -\mathcal{L}\frac{1}{J_t}\nabla_X \cdot \Pi_t^R$ 、非圧縮性より $\nabla_X \cdot \mathbf{j}_v = 0$ 特に $\mathbf{j}_v = 0$ とすると次式が得られる。

$$\frac{\partial(\mathbf{F}(t))_\mu^p}{\partial t} = \mathcal{L} \frac{\partial}{\partial X^p} \left[\frac{1}{J_t} \frac{\partial}{\partial X^q} (\Pi^R)_\mu^q \right] \quad (5)$$

具体的に一次元的な変形の場合を見ていく。その場合の変形のマトリクスとして、

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \lambda(X, t) \equiv \frac{\partial x(X, t)}{\partial X} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_0 \end{bmatrix}$$

と置く。 $J_t = \lambda_0^2 \lambda(X, t)$ より、 $\phi(X, t) = \lambda_m / \lambda(X, t)$ となり ($\lambda_m \equiv \phi_0 / \lambda_0^2$ 、 $\lambda_0 = const.$ 以下 $\lambda_0 = 1$ とする。)、ゲルの変形のダイナミクスは次式で記述される。

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \mathcal{L} \frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial X} (\Pi^R)_x^X \right] \quad (6)$$

$$\begin{aligned} (\Pi^R)_x^X &= \frac{1}{N_B} \log\left(1 - \frac{\lambda_m}{\lambda}\right) + \frac{1}{N_B} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right) + \chi_{NP} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2 \\ &+ \frac{B}{2} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2 \left\{ \frac{1}{\lambda} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \left(\frac{1}{\lambda}\right) + \frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{1}{\lambda}\right) \right] \right\} \\ &- \frac{\nu}{2\lambda} + \lambda \mathcal{M} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \mathcal{M}[\lambda(t'), \nu(t'); 0 \leq t' \leq t] \\ &= \int_{-\infty}^t dt' \frac{\partial \nu(\mathbf{X}, t')}{\partial t'} \left\{ \frac{1}{\lambda(\mathbf{X}, t')} \right\}^2 \end{aligned} \quad (8)$$

M は架橋反応による記憶の項で、弾性エネルギー内のパーマネント・セットの項よりきている。

ゲルの変形の式にカップルする架橋反応の式は次のように仮定し、実際にシミュレーションを行なってみた。

$$\frac{\partial \nu(X, t)}{\partial t} = \begin{cases} \nu_0 & (t = 0) \\ K \{ \nu_\infty - \nu(X, t) \}^2 & (t > 0) \end{cases} \quad (9)$$

ν_∞ は、架橋反応が完了した場合の架橋密度である。 $t = 0$ で架橋密度 ν_0 の一様等方なゲルを作り、その後反応速度定数 $K (= \text{const.})$ で架橋反応がおこるとしている。この場合 $\nu(X, t) = \nu(t)$ で、ゲルの不均一さは架橋密度に影響を与えない。

熱力学的に不安定な χ_{NP} の値のもとシミュレーションを行なった。これは $t = 0$ で一様等方なゲルが作り、その直後に系を quench したことに相当する。図 (1) では $K = 60$ 、図 (2) では $K = 6$ 、の結果を示した。 χ_{NP} は同じ値にしてある。

$\nu(t)$ が大きくなるにつれ、弾性エネルギーが増し、系は安定化していく。 $K = 60$ では架橋反応が先行するため、相分離が進まないままとなっている。 $K = 6$ では相分離が進行し、 M の不均一性はより大きくなっている。このように反応の違いは相分離に影響し、ゲルに異なる記憶を残すことがわかる。

4 考察

以上、架橋反応を伴うゲルの相分離過程をパーマネント・セットを適用することによって定式化した。ゲル内架橋反応の効果は、その応力テンソルに変形を記憶する項 M として現れる。いいかえると、熱力学的に不安定な条件下で架橋反応をおこなったゲルは、架橋反応終了後もそのゲルに固有の性質としての M を持っている。その場合空間的に不均一な M は、その後のゲルの相分離においてポテンシャルの役割をはたす。不均一な M を持つゲルと一様等方なゲルとの不安定性の相違は、現在解析中である。

また、架橋反応はゲルの不均一さによって影響をうけないと仮定したが、実際の系においては収縮した部分（濃いところ）では、架橋反応はよりはやく進行すると思われる。架橋反応に λ 依存性を考慮した場合、より複雑な結果が得られると思われる。これらは今後の課題である。

参考文献

- [1] A. Harada and Q. Tran-Cong, Polymer Preprints, Japan Vol. 43, No. 10 (1994) 3678
- [2] K. Sekimoto, *J. Phys. II* 1 (1991) 19
- [3] P. J. Flory, Trans. Farad. Soc. 56, (1960) 722

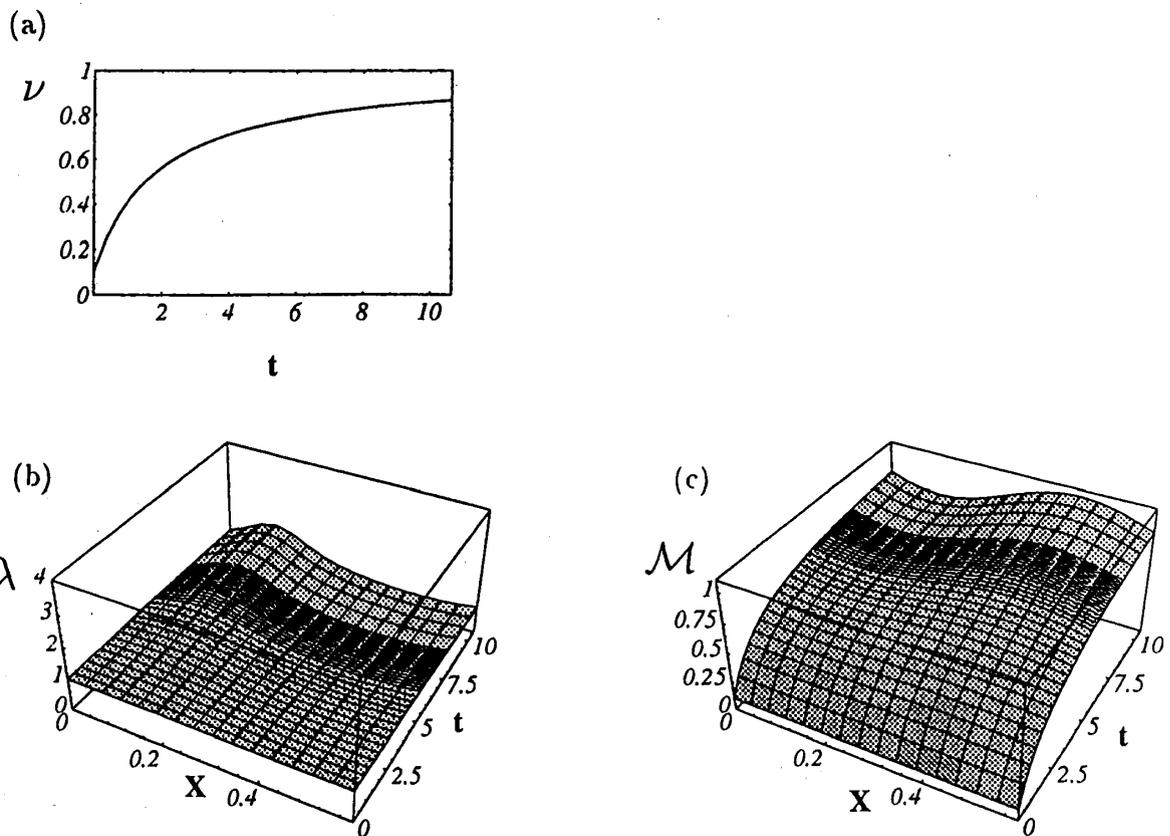


図 1: $K = 60$ の場合の (a) 架橋密度 ν の時間変化; (b) ゲルの X 軸方向の膨張率 λ の時間変化; (c) M の時間変化

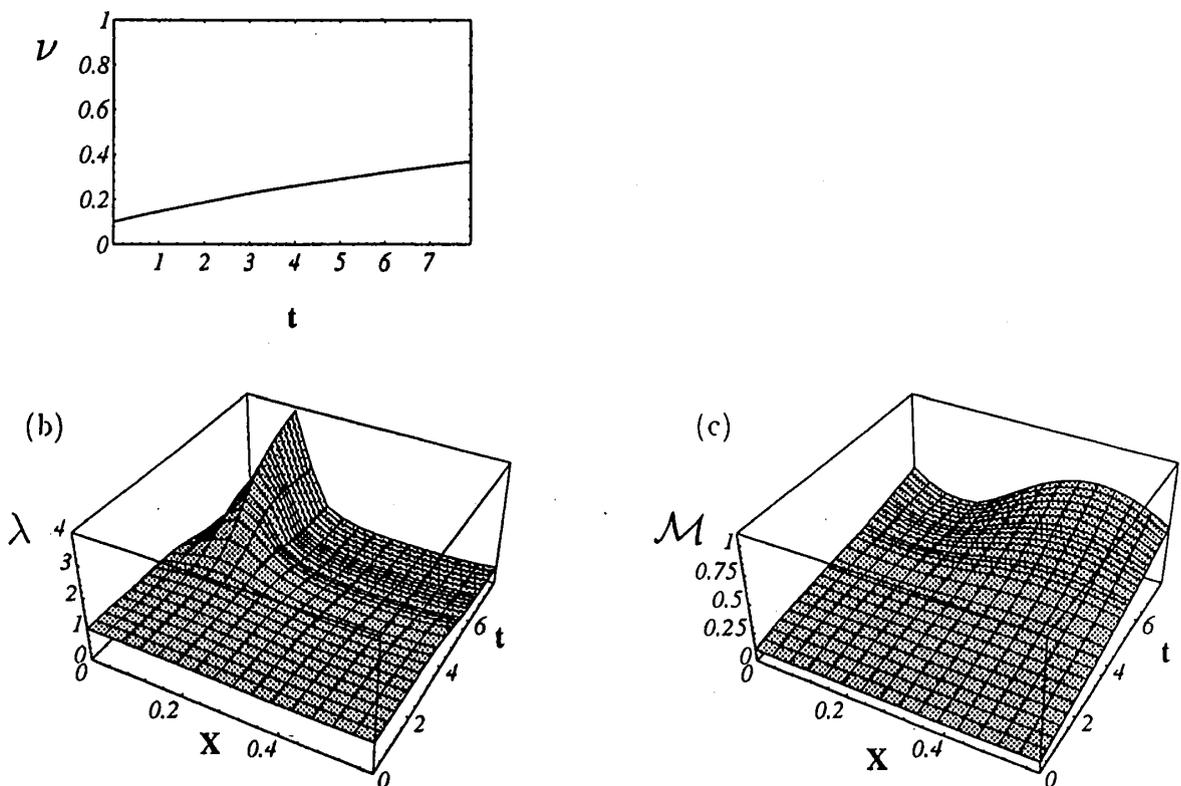


図 2: $K = 6$ の場合の (a) 架橋密度 ν の時間変化; (b) ゲルの X 軸方向の膨張率 λ の時間変化; (c) M の時間変化