

高分子溶液の相分離に関する大規模シミュレーション

Large-scale simulations for phase separation in polymeric solution

金沢大学 設計製造技術研究所 吉元 健治

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、温度誘起相分離(TIPS)における冷却速度を考慮した粘弾性相分離モデルを構築した。TIPS法は、高分子と溶媒を高温で均一に溶解させ、冷却することで相分離を誘起する膜製法である[1]。TIPS法での相分離構造形成には、冷却温度に加えて冷却速度が影響を及ぼすことから、高分子と溶媒の相互作用の温度依存性に加え、高分子の粘弾性応答が相分離挙動に関与すると考えられる。そこで、本研究では、従来のフェーズフィールドモデルに高分子の粘弾性を導入したシミュレーション[2]を実施し、TIPS法で形成される相分離構造に対する高分子の粘弾性の影響を明らかにするとともに、相分離構造と冷却速度との関係を解析した。温度依存型易動度やFlory-Huggins相互作用パラメータ等には文献値[3]を用いた。

Fig. 1 に代表的な計算結果を示す。速い冷却速度(上段)では、高分子の易動度が比較的大きな相分離領域を系が短時間で通過するため、相分離構造が粗大化する前に易動度が急激に低下し、非平衡構造のまま固化されている。一方、中間の冷却速度(中段)では、一定時間の易動度が確保されることで構造の成長は進行するが、粗大化が完了する前に易動度が低下し、部分的に発達した構造が凍結される。一方、冷却速度がより遅い場合(下段)、熱力学的駆動力と高い易動度が長時間維持されるため、構造の粗大化が継続的に進行し、より平衡状態に近い形態が形成される。以上より、冷却速度は、構造粗大化の時間スケールと易動度低下による固化の競合関係を規定する主要因であることが示された。

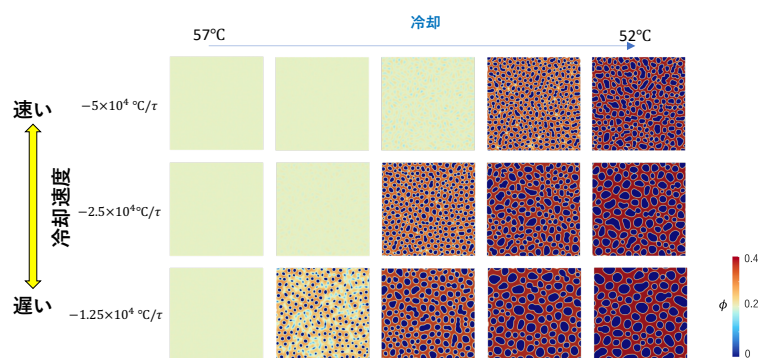


Fig. 1 PMMA/Cyclohexanol 混合溶液を冷却した際の粘弾性相分離挙動。粘弾性相分離モデルは文献[2]に基づき、モデルパラメータは文献[3]を参照した。各図は、2次元バルク系における高分子体積積分率の分布を示し、赤は高分子濃厚相、青は溶媒濃厚相を表す。

- 1) T. Maki, H. Matsuyama, and M. Teramoto, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **27**, 742-748 (2001).
- 2) B. F. Barton, P. D. Graham, and A. J. McHugh, *Macromolecules*, **31**, 1672-1679 (1998).
- 3) K. Yoshimoto, T. Taniguchi, *J. Chem. Phys.*, **154**, 104903 (2021).