重合反応誘起相分離における構造形成

Morphological Structures Formed in Polymerization Induced Phase Separation

岡田 守 東京工業大学工学部
Mamoru OKADA

1. はじめに

重合反応誘起相分離は、重合反応の結果もたらされる混合物中の成分変化により系が非相溶化して起こる相分離現象を指す¹⁾。熱硬化性樹脂の相構造制御への応用など、その工業的重要性のゆえに、重合反応誘起相分離の研究は早くから行われてきた²⁾。ただし、従来の研究の多くは応用に偏り、機構の解明など基礎的な研究はきわめて少なかった。近年、高分子混合系の（反応を伴わない通常の）相分離に関する研究³⁾の発展に伴って、その成果を踏まえた基礎研究がこの分野でも行われるようになり、重合反応誘起相分離の基礎に対する理解が徐々に進みつつある⁴⁾。

2. 多様性と特徴

重合反応誘起相分離は、モノマー成分数、モノマー官能基数、重合反応の種類、非重合成分との反応の有無、組み合わせる非重合成分などに依存してさまざまな挙動を示すことが予測される。例えば、共重合系では異種モノマーの反応性比の違いによっては生成物の共重合組成が反応率の上昇に伴い大きく変わり、それに応じて相分離の駆動力も複雑に変化する。多官能モノマー（架橋剤）を含む系では相分離途中で構造の固定化が起こる。エステル系の縮合反応では非重合成分高分子とのエステル交換反応による可溶化が起こり得る。また、非重合成分として棒状分子を含む場合、相分離により初めに形成されたドメイン中でさらに相分離が起こることも実際に見出されている⁵⁾。

このように多様な振舞いを見せる重合反応誘起相分離ではあるが、共通点として、相分離の進行と同時にクエンチ深さが変化することがあげられる。したがって、相分離速度に対するクエンチ深さの変化速度（すなわち反応速度）の大きさは、重合反応誘起相分離の挙動を決める重要な因子となると考えられる。クエンチ深さの変化速度の違いが相分離挙動へ与える影響は大永ら⁶⁾の計算機シミュレーション結果で見ることができる。彼らは相

図1 モノマー MA／高分子 PA／高分子 PB 三成分系相図の模式図

分離温度を時間的に連続変化させた場合の二成分系相分離挙動を一次元系の一般化ランジュバン方程式の数値積分により解析している。また、相分離過程において分子量増加に伴い系の易動度が著しく低下することも重合反応誘起相分離の特徴としてあげられる。以下、これらの特徴が具体的にどのような相分離挙動として現れてくるのか、比較的単純な系を対象として、見ることにしよう。

3. 重合反応誘起相分離の機構

モノマー MA とそれに可溶性高分子 PB の（架橋剤を含まない）二成分系を考える。MA のラジカル重合により生成する高分子 PA は高分子 PB とは非相溶とする。分子量分布を考えなければ、これら三成分からなる系の相図は模式的に図1のように描ける。

組成を表す相図上の点は、重合反応の進行とともに仕込み組成 *a* から MA と PA を結ぶ辺に平行な直線 *ab* に沿って移動する。境界 *c* に達した時点で相分離が開始する。異種高分子間の偏析が非常に弱くない限り、この時点でのモノマー濃度はまだ高い。高分子溶液系の相分離は通常は非常に速く、このために重合反応誘起相分離の開始直後は相分離速度が重合反応速度に比べても非常に大きくなると考えられる。すなわち、二相領域に入ると相分離が急速に進行し、その時点における系全体の平均組成 *d* に対応した共存組成 *d'*, *d''* を持つ相分離ドメインが形成される。反応がさらに進み、I と II の両相で PA 濃度が増加する。このとき、PA 濃度の増加にともなう平衡組成からのずれ（図1の *ee'*, *e'e''*）は PB の多い (PB-rich) 相で大きく、その結果 PB-rich 相でより顕著に相分離が進行する。

反応の進行に伴う粘度の増加は反応速度と相分離速度の双方の低下をもたらす。しかし、重合反応はモノマーが拡散できれば進むのに対し、相分離の進行には高分子

(上段) 相分離速度が速い時に見られる構造
(下段) 相分離の進行に伴う球状ドメインから連続相への構造変化 (左から右へ相分離時間は長くなる)
図2 重合反応誘起相分離における相構造

の拡散が必要なため、粘度増加の影響は相分離速度の低下により顕著に現れる。その結果、高反応率では相分離速度が反応速度よりも遅くなり、PB-rich 相に新たに反応で生成された PA が蓄積されることになる。やがて反応は終了し、その後は相分離のみが進行する。

4. 重合反応誘起相分離における相構造

図1に示すように相分離の開始する組成 (点c) が臨界点よりも PB-rich 側に位置する場合、相分離初期には重合生成物 PA を多く含む相が球状ドメイン (島) を形成する (非臨界組成における相分離挙動に対応)。上に述べたように相分離は PB-rich な海相でより顕著に進み、PA-rich 相からなる球状ドメインが次々と形成される。これと並行して各ドメインの合体などによる球状ドメイン構造の粗大化が起こり、図2の上段に示すような径の大きく異なる球からなる相構造が形成される⁷⁾ (球状ドメインが必ずしも少数派相でないことに注意。なお、ここでは系の攪拌は考えていない)。これらの挙動は、次元の違いはあるが、過飽和蒸気が固体表面で凝縮し液滴を形成する現象⁸⁾と類似しており、相構造に対しても同様な解析法 (スケーリング則など) が適用できる可能性がある。

系の粘度が増加してくると球状ドメインが連結してもすぐには球形になれず、非球形の構造が多く見られるようになる。海相に蓄積された重合生成物の量が多い場合は、これら非球状ドメインが多数生じ、やがて連続相構造を形成する⁷⁾ (図2下段。連続相への変化は反応終了

後に起きている。)。蓄積量が少ない場合は、連続相構造を形成するにいたらず、球状ドメイン構造に再びもどる。蓄積量の多寡は高反応率における系の粘度に依存するため、同一組成であっても相分離温度によって異なる相構造が形成される。このことは、相分離途中で温度を変えた場合に相構造がその温度履歴に大きく依存することを意味する。以上、相分離をガラス転移温度以上で行った場合について述べた。ガラス化が起これば、その時点で相構造は固定される。

文 献

- 1) 高分子の架橋反応など、高分子を含む系の反応誘起相分離については、Q. Tran-Cong: 高分子, **43**, 750 (1994)
- 2) J.-P. Chen, Y.-D. Lee: *Polymer*, **36**, 55 (1995); W. L. Nachlis, R. P. Kambour, W. J. MacKnight: *Polymer*, **35**, 3643 (1994) ならびにそれらの引用文献
- 3) 通常の相分離に関する基礎知識と最近の発展については、K. Binder: *Adv. Polym. Sci.*, **112**, 1812 (1994)
- 4) 井上 隆: 高分子, **40**, 672 (1991)
- 5) J. Y. Kim, C. H. Chou, P. Palfy-Muphoray, M. Mustafa, T. Kyu: *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2232 (1993)
- 6) T. Ohnaga, W. Chen, T. Inoue: *Polymer*, **35**, 3774 (1994)
- 7) M. Okada, K. Fujimoto, T. Nose, *Macromolecules*, **28**, 1795 (1995)
- 8) P. Meakin: *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 157 (1992)

助教授、工博
専門は高分子溶液物性
〈趣味〉室内楽、特に絃楽四重奏
曲を聴くことおよび CD 蒐集