

重合誘起相分離による多孔性シリカ形成過程の 数値モデル化

山形大学大学院 理工学研究科物質化学工学専攻

樋口 健志

Numerical Modeling of Formation of Porous Silica by Polymerization Induced Phase Separation

Takeshi Higuchi

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

1. はじめに

アルコキシドを加水分解・重縮合することでナノ多孔性シリカが得られるが、重縮合の場にPEGなどの水溶性高分子を共存させることで μm スケールの連通したマクロ孔を有する構造が得られる。こうして得られた階層多孔性シリカはHPLCカラムとして実用化されており、粒子充填型のカラムに比べて圧力損失が低いという特長をもつ^[1]。連通マクロ孔の形成機構は重合誘起相分離 (Polymerization induced phase separation, PIPS) であり、重合に伴う相溶性の低下の結果、スピノーダル分解によって溶媒相と高分子相に分離するものである^[2]。

PIPS過程はフェーズフィールド法 (PFM) によりシミュレーションすることができる。有

機高分子溶液やポリマーブレンド、合金などでの計算例^[3-6]がこれまでにある。本報では無機高分子を対象とした筆者らのPIPSシミュレーションによって、多孔性シリカに特徴的な階層多孔構造の形成を再現した事例^[7,8]を紹介する。

2. 重合誘起相分離のモデル化

2.1 Cahn-Hilliard 方程式と易動度

ゾル-ゲル反応を経てマクロポーラスなシリカが形成される過程は重合誘起相分離の一種であるので、有機高分子系と同様にCahn-Hilliard式 (式(1))^[9]を基本的な拡散方程式として記述される。 ϕ は空間的に不均一であるため、化学ポテンシャル μ は自由エネルギーの汎関数微分 $\delta F/\delta\phi$ で表される。

$$\begin{aligned}\frac{\partial\phi}{\partial t} &= -\nabla \cdot J \\ &= -\nabla \cdot (-M\nabla\mu) \\ &= \nabla \cdot \left\{ M \left(\nabla \frac{\delta F}{\delta\phi} \right) \right\}\end{aligned}\quad (1)$$

〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16
TEL 0238-26-3147
FAX 0238-26-3147
E-mail: higuchi@yz.yamagata-u.ac.jp

$$= \nabla \cdot \left\{ M \left(\nabla \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - \kappa \nabla^2 \phi \right) \right) \right\}$$

Cahn-Hilliard 式は連続の式から誘導されるもので、物質流束ベクトル J は「易動度」と呼ばれる分子運動の容易性を示すパラメータと化学ポテンシャルの空間勾配ベクトルの積で表される。

シミュレーションにあたっては任意の組成における易動度を求める必要があるが、実験的に直接求められるものではないため便宜的に定数あるいは重合度に反比例する等の簡易なモデルで近似的に扱われることも多い。しかし高分子溶液では高分子がリッチな部分になるほど絡み合い効果により分子が互いに拘束し合うため易動度は減少する。従って一般的には易動度を組成の関数として求める必要がある。

易動度は、連続の式を通常の拡散方程式で表現したものの式(2)と Cahn-Hilliard 式を比較することで式(3)のように拡散定数と関連付けられる。従って拡散係数と混合自由エネルギーの組成依存性があらかじめ得られていれば易動度も任意の組成について求めることができる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla \cdot (-D \nabla \phi) \quad (2)$$

$$M = D \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right)^{-1} \quad (3)$$

高分子溶液系の拡散係数の組成依存性の推算には Vrentas らによる自由体積理論^[10,11]が用いられている。このモデルでは溶媒分子の自己拡散係数および高分子中（つまり溶媒濃度ゼロの極限）での拡散係数が得られれば拡散係数の組成に対する関数が定まるとしている。しかし無機高分子重合系では拡散係数の実測が非常に困難である。従って無機高分子が持つ分枝・網状構造によって鎖状の有機高分子の易動度からどのように変化するかを定性的なモデルで表現し、実際の PIPS 挙動と比較した。

2.2 重合速度式

無機高分子の重合速度および分子量は Stock-

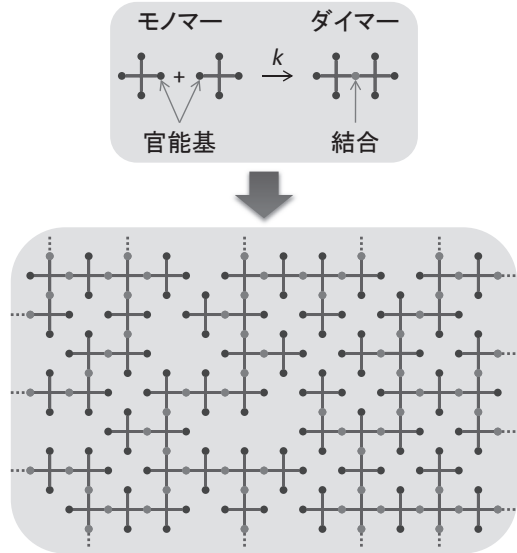


図1 4官能性モノマーの重合モデル

mayer の方法^[6,12]により以下のようにして求めた。

図1に示すような、多官能性モノマーの重合により分枝状高分子が生成する反応を考える。2つの未反応の官能基が結合することから2次反応と見なせるので、反応速度 dx/dt および反応率 x は反応速度定数 k および時間 t を用いて次のように与えられる。

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 \quad (4)$$

$$x = \frac{kt}{1+kt} \quad (5)$$

ここで反応率は次のように定義される。

$$x = \frac{\text{結合した官能基数}}{\text{全官能基数}}$$

また計算を容易にするため次の仮定をおく。

1. 全ての重合体は環状構造を形成しない。
2. 全ての官能基の反応性は等しい。
3. 重合体は統計力学的に確率最大となる分子量分布を持つ。

これらの仮定から質量平均重合度 N_w が得られる。

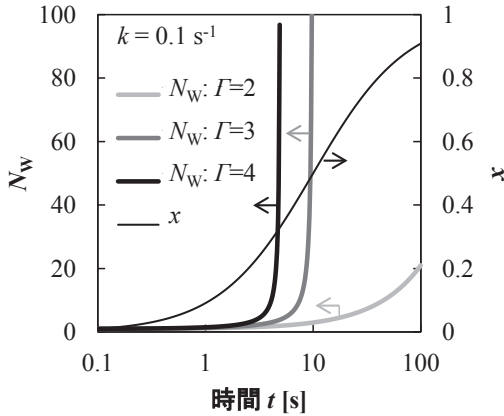


図2 重合度 N_w , 反応率 x の時間変化

$$N_w = \frac{1+x}{1-(\Gamma-1)x} \quad (6)$$

ここで Γ はモノマーの官能基数である。これに式 (5) を代入すると質量平均重合度を反応時間の関数として表すことができる。本研究では重合度分布は無視し、このすべての重合体がこの質量平均重合度で表される単一の重合度を持つものと仮定した。

$$N_w = \frac{1+2kt}{1-(\Gamma-2)kt} \quad (7)$$

反応率および式(7)から得られる質量平均重合度の時間変化を図2に示す。上記仮定の1により一部の官能基が未反応のまま残るため、反応率が1に達することなく重合度は無限大に発散する¹。本研究では無機高分子としてシリカを想定している。シリカのモノマーであるテトラエトキシシランは4官能性であるが、4番目のエトキシ基の加水分解は3番目までに比べて非常に遅くその部分は重縮合がほとんど進まないため、実質的に3官能性モノマーとして近似できるとして、式(7)において $\Gamma=3$ とした。

2.3 高分子溶液の混合自由エネルギー

Cahn-Hilliard 式における化学ポテンシャル項は高木らの方法^[13-16]を元にして以下のように

計算した。

混合自由エネルギーはダブルウェルポテンシャル f_{doub} と勾配エネルギー f_{grad} の和で表される。

$$f = f_{\text{doub}} + f_{\text{grad}} \quad (8)$$

ダブルウェルポテンシャルは高分子と溶媒が混合するために必要なエネルギー、勾配エネルギーは組成の空間勾配に起因するエネルギーであり、次式で表される。

$$\begin{cases} f_{\text{doub}} = W\phi^2(1-\phi^2) \\ f_{\text{grad}} = \frac{\kappa}{2}(\nabla\phi)^2 \end{cases} \quad (9)$$

ここで ϕ は PIPS における重合成分の体積分率であり、重合成分は重合度によらずこの ϕ に含める。すなわちモノマーからゲルに至るまでの高分子の量をこの ϕ で表す。またこの式に含まれるエネルギー障壁 W および勾配係数 κ はそれぞれ次式で表される。

$$W = \frac{6\gamma\beta}{\delta} \quad (10)$$

$$\kappa = \frac{3\delta\gamma}{\beta} \quad (11)$$

ここで、これらに含まれる界面エネルギー γ 及び平衡時の界面幅 δ をそれぞれ次のようにおき、重合によって界面エネルギーが増すとともに界面幅が狭まるものとした。

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_{\text{poly}} + \gamma_{\text{solv}} - 2\sqrt{\gamma_{\text{poly},d} \cdot \gamma_{\text{solv},d}} \\ \gamma_{\text{poly}} &= \frac{1}{N_w} \gamma_{\text{poly},N_w=1} + \left(1 - \frac{1}{N_w}\right) \gamma_{\text{poly},N_w=\infty} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\delta = \frac{1}{N_w} \delta_{N_w=1} + \left(1 - \frac{1}{N_w}\right) \delta_{N_w=\infty} \quad (13)$$

ここで γ_{poly} , γ_{solv} はそれぞれ高分子、溶媒による界面エネルギーへの寄与を表し、下付きの d はそのうち分散力による寄与を表す。これにより重合が進むにしたがって中間的な組成から高濃度および低濃度の組成に変化する方向および、濃度勾配を持つ部分すなわち界面を減らす方向に拡散が促進される。その結果相分離に至

¹ $\Gamma=2$ の場合は未反応の官能基数は最終的に無視小になるため反応率はほぼ1に達する。

ることになる。

2.4 高分子溶液の易動度

2.1項で述べたように、 ϕ が増加するに連れて M は顕著に減少すると予想される。この仮定に基づき、無機高分子の易動度が ϕ に対して逆シグモイド型になるよう、次式で表した。

$$M = \frac{1 - \tanh\left(e^s\left(\phi - \frac{1}{2}\right)\right)}{2} M_{\phi=0} \quad (14)$$

ここで s および b はシグモイドの形状を種々に調節するために導入したパラメータである。 $\phi = 0$ での易動度 $M_{\phi=0}$ は水中でのシリカの拡散係数から次式を用いて求めた。

$$M_{\phi=0} = \frac{D_{\phi=0}}{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}\right)_{\phi=0}} \quad (15)$$

無限希釈時の拡散係数 $D_{\phi=0}$ は Wilke と Chang の推算式を用いて算出した^[17]。また、 ϕ はパラメータ b によるシグモイドの形状の調節のために導入した変数で、次式を満たす。

$$\phi^{\exp(b)} + \phi^{\exp(b)} = 1 \quad (16)$$

$N_w = 1$ における M の ϕ 依存性を図3に示す。パラメータ s が大きいと ϕ 依存性が急峻になり、パラメータ b が小さいと低 ϕ 側で M が減衰する。そこで s を「感度パラメータ」、 b を「偏りパラメータ」と呼ぶことにする。図中の3本の線のうち $s = 1.5, b = 0$ のものが鎖状高分子に相当し、 $s = 3$ の2つが分枝状高分子す

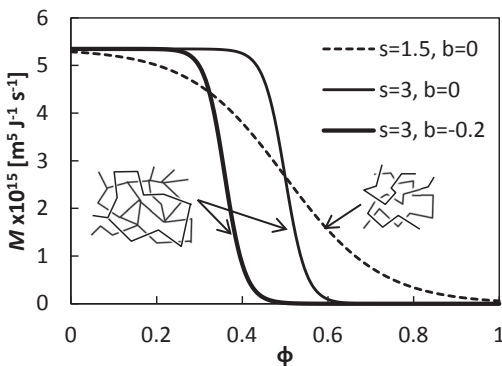


図3 易動度 M の高分子体積分率 ϕ 依存性

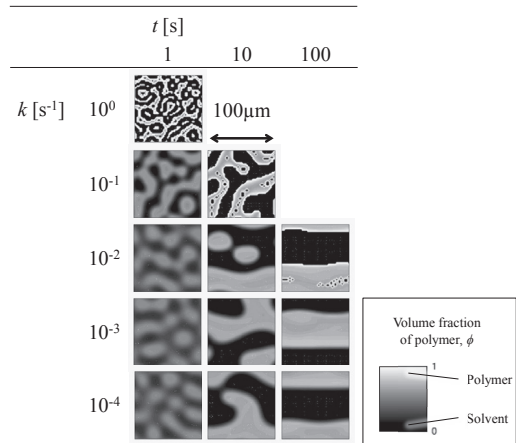


図4 相分離構造の時間発展

なわち無機高分子に相当する。

3. 重合誘起相分離シミュレーション結果

3.1 重合速度の影響

種々の重合の速度定数に対する PIPS 構造の時間発展を図4に示す。淡色部分、濃色部分がそれぞれ高分子濃厚相、溶媒相を表す。 k の増大に従って PIPS の時間発展が速く進むとともに、構造サイズが微細になった。しかし $k \leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の範囲ではほとんど変化が見られなかった。

このことを重合速度と拡散速度のバランスの面から考察する。 $k = 1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の場合を例にとると、拡散係数 D は系内の平均で約 $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、PIPS 構造の平均長 L は 10^{-5} m 程度である。従って両者の時定数の比をとると $\frac{DL^2}{k} \sim 1$ となる。すなわちこれよりも重合が遅い領域では拡散が相対的に速くなるため、重合反応で生じた化学ポテンシャルの不均一性は拡散によって均一化され、平衡に近い状態を維持しながら相分離が進む。そのため拡散速度が支配的要因となり構造サイズがほぼ同等となる。図示した 1 s 以降は平衡界面幅 δ よりも長周期の構造を維持しており、界面張力を駆動力とした構造の粗大化が進展していることを示している。

一方でこれよりも重合が速くなると、それに

合わせて易動度が低下し拡散距離が短くなるため、構造サイズは小さくなる。こうした短周期構造は界面エネルギーが残存するため平衡からは遠いが、重合によって速やかにゲル化に至るため、界面エネルギーが緩和されないまま構造は凍結される。

このように、PIPSにおいて重合が構造に影響を及ぼすのは拡散速度と同等以上の速度を持つことが条件であることが示された。

3.2 階層的な相分離構造の形成

図5にPIPSの時間発展および易動度 M 、化学ポテンシャル μ 、組成変化の空間分布 $\partial\phi/\partial t$ を示す。(a) は多くの有機高分子に対応する鎖状高分子条件、(b), (c) はシリカ等の無機高分子に対応する分枝状高分子条件である。図の矢印は局所的な拡散の方向を示す。いずれも高分子濃厚相は分散相となっておりドメインのサイズもほぼ同じである。しかし (b), (c) ではこの分散相の中に $1\ \mu\text{m}$ 程度の溶媒相が存在している点で (a) と大きく異なる。このような2峰性を持つ階層性 PIPS 構造は M - ϕ 関係の逆シグモイド性が強い場合 (図3において $s=3$) に現れた。

この2峰性相分離構造の形成メカニズムは次のように考察される。図5中、直線で大きさを比較した部分に着目するといずれも高分子相が形成されつつあり易動度が減衰しているが、(a) に比べて (b), (c) はこの易動度の「凹み」のサイズが大きい。そのため化学ポテンシャルが中心に向かって落ち込む方向に勾配を持つにもかかわらず、(b), (c) では溶媒相から高分子相に向かう拡散が中心まで到達できない。そのため中心部分の ϕ は増加しなくなる。一方で中心部分の周囲は溶媒相からの拡散により高分子成分が流入するため ϕ が増加する。この傾向が続くとやがて周囲の ϕ が中心部のそれを上回る (約3s以降)。そうすると μ の勾配も逆転し、中心部から周囲に向かって落ち込む勾配が発生する。 M が小さいため緩やかではあるが、これ以降は中心から周囲に向かって高分子成分が拡散し、中心部の ϕ は減少して最終的に溶媒相へと変化する。

図6に筆者らがテトラエトキシシランの加水分解・重縮合から作製した多孔性シリカのSEM像を示す。10-20 μm 程度の連通マクロ孔に加えて、断面面に1-5 μm 程度の孤立マクロ孔が現れており、2峰性の多孔構造を有し

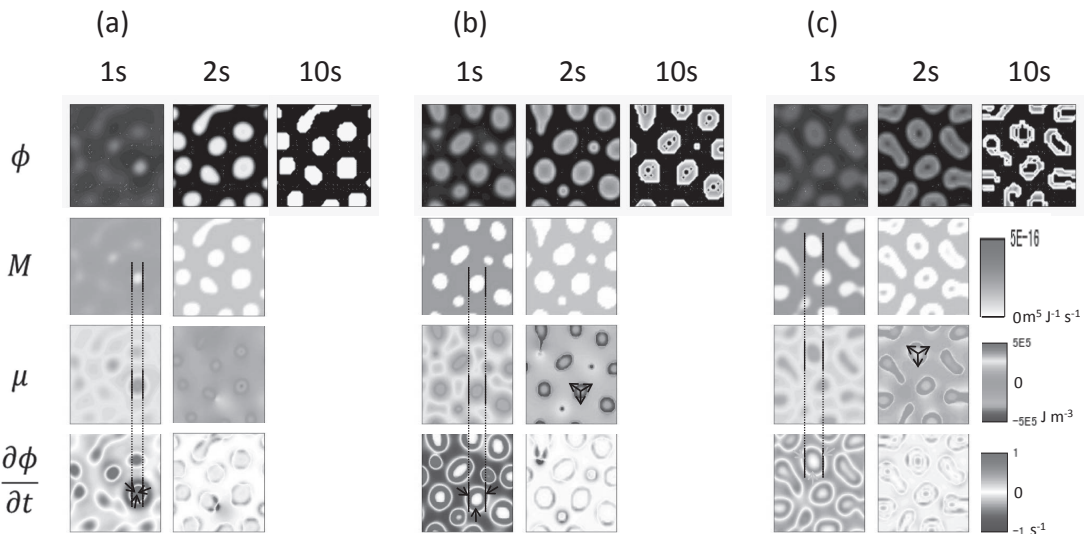


図5 通常の相分離と2峰性の相分離の形成過程。(a) $s=1.5, b=0$, (b) $s=3, b=0$, (c) $s=3, b=0.2$.

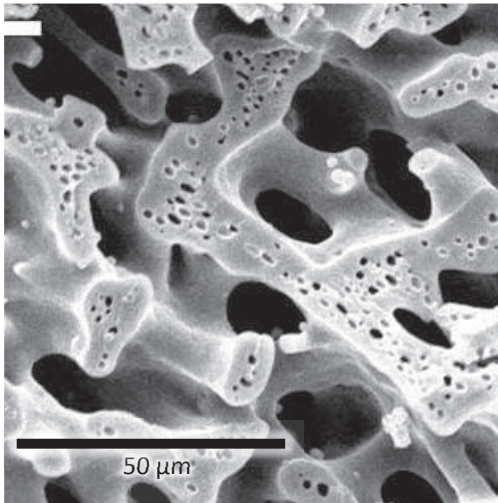


図6 重合誘起相分離で形成されたシリカの2峰性相分離構造

ている。こうした構造は、逆シグモイド型の $M-\phi$ 関係によって拡散が部分的に阻害された結果、化学ポテンシャルの勾配が反転し、逆方向の拡散が始まることによって、一旦形成された高分子相中に溶媒相が形成されて生じるものとして説明が可能である。

4. まとめ

ゾル-ゲル反応を経てマクロポーラスシリカが形成される重合誘起相分離 (PIPS) の過程をフェーズフィールド法によりシミュレートし以下の知見を得た。

1. 拡散と反応の時定数の比が1となるような重合速度定数 k を境に、それ以下の k の領域では最終的な PIPS 構造のサイズは k によらず一定であったが、それ以上の領域では k の増加とともに縮小した。これは前者の領域では拡散支配であるのに対し、後者の領域では反応支配となり重合反応による化学ポテンシャル変化とゲル化による拡散の抑制が競合的に作用して構造が形成されることによる。
2. シリカのような分枝状高分子を想定した計算モデルでは、高分子濃厚相中に微細な溶

媒相が分散する2峰性の PIPS 構造となった。この形成メカニズムとして、最初の PIPS 構造が形成された後に拡散阻害によって化学ポテンシャルの勾配が反転し、微細な溶媒相が形成されることが明らかとなった。

謝辞

Cahn-Hilliard 式の理論的取り扱いおよび PIPS シミュレーションは東北大学原子分子材料科学高等研究機構の阿尻雅文教授および同大学多元物質化学研究所の高見誠一准教授にご指導いただいた。また重合誘起相分離による多孔性シリカの SEM 像は山形大学大学院理工学研究科博士前期課程に在籍した矢野祐輔氏 (現パナック株式会社) によるものである。記して謝意を表す。

引用文献

1. Tanaka N, Kobayashi H, Nakanishi K, et al. (2001) Monolithic LC Columns. *Anal Chem* 73 : 420 A- 429 A. doi : 10. 1021/ac 012495 w
2. Nakanishi K, Soga N (1997) Phase Separation in Silica Sol-Gel System Containing Poly (ethylene oxide) II. Effects of Molecular Weight and Temperature. *Bull Chem Soc Jpn* 70 : 587 - 592. doi : 10. 1246/bcsj. 70. 587
3. Maki T, Matsuyama H, Teramoto M (2001) Formation of Ordered Structure in Liquid Phase and Its Use for Materials Design. Simulation of Formation of Asymmetric Structure via Spinodal Decomposition of Polymer Solution. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 27 : 742 - 748. doi : 10. 1252/kakoronbunshu. 27. 742
4. Takaki T, Fukuoka T, Tomita Y (2005) Phase-field simulation during directional solidification of a binary alloy using adaptive finite element method. *J Cryst Growth* 283 : 263 - 278. doi : DOI 10. 1016/j. jcrysgro. 2005. 05. 064
5. Luo K (2006) The morphology and dynamics of polymerization-induced phase separation. arXiv 42 : 1 - 20. doi : 10. 1016/j. eurpolymj. 2006. 01. 019
6. Chan PK, Rey AD (1996) Polymerization-Induced Phase Separation. I. Droplet Size Selection Mechanism. *Macromolecules* 9297 : 8934

- 8941. doi : 10. 1021/ma 960690 k
7. Higuchi T, Yano Y, Aita T, et al. (2013) Phase-field simulation of polymerization-induced phase separation: I. effect of reaction rate and coexisting polymer. *J Chem Eng Japan* 46 : 709 - 715. doi : 10. 1252/jcej. 13 we 011
 8. 樋口健志 (2012) 重合誘起相分離シミュレーションとそれに基づく新規多孔性材料の合成. 東北大学博士論文
 9. Cahn JW (1961) On spinodal decomposition. *Acta Metall* 9 : 795 - 801. doi : 10. 1016/0001-6160 (61) 90182-1
 10. Duda JL, Ni YC, Vrentas JS (1979) An equation relating self-diffusion and mutual diffusion coefficients in polymer-solvent systems. *Macromolecules* 12 : 459 - 462. doi : 10. 1021/ma 60069 a 023
 11. Vrentas J, Vrentas C (1993) Energy effects for solvent self-diffusion in polymer-solvent systems. *Macromolecules* 26 : 1277 - 1281. doi : 10. 1021/ma 00058 a 013
 12. Stockmayer WH (1943) Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers. *J Chem Phys* 11 : 45. doi : 10. 1063/1. 1723803
 13. 高木知弘 (2009) フェーズフィールド法の基礎と応用 (1) フェーズフィールド法とは? (その1). *機械の研究* 61 : 353 - 359.
 14. 高木知弘 (2009) フェーズフィールド法の基礎と応用 (2) フェーズフィールド法とは? (その2). *機械の研究* 61 : 451 - 458.
 15. 高木知弘 (2009) フェーズフィールド法の基礎と応用 (3) 単一粒成長モデルとプログラミング. *機械の研究* 61 : 561 - 569.
 16. 高木知弘 (2009) フェーズフィールド法の基礎と応用 (4) 界面異方性と平衡形. *機械の研究* 61 : 633 - 640.
 17. 水科篤郎, 荻野文丸 (1981) 希薄溶液の拡散係数. In : 輸送現象. 産業図書, p 25