

フェーズフィールドモデルによるゾル-ゲル反応での 重合誘起型相分離シミュレーション

(山形大院理工) ○ (正) 樋口 健志*・(正) 會田 忠弘・
(東北大多元研) (正) 高見 誠一・(東北大 WPI 材料機構) (正) 阿尻 雅文

1. 緒言

液相からのシリカの合成過程に水溶性ポリマーを共存させることでゲル化過程の溶液をスピノーダル分解機構により相分離させ、Fig. 1 に示すような連通したマクロポーラス構造を有するシリカが得られる。これはシリカの重縮合による重合誘起型相分離(PIPS)の一種であるが、ポリマーも相分離を促進する役割を持っている。その作用はポリマーによって異なるが、ポリエチレングリコール(PEG)の場合は、重縮合したシリカと水素結合性の複合体を形成することでシリカの水溶性を低下させていることが小角 X 線散乱・光散乱パターン等から示唆されている。

本報ではシリカの重合効果および PEG との複合化による疎水化効果をフェーズフィールドモデルに組み込んで PIPS 構造の時間発展を計算し、PEG が相分離に果たす役割の定量的検討を試みた。

2. 計算方法

2.1. シリカの縮重合モデル

単純化したモデルとして、テトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)のような 4 官能性アルコキシシランを完全加水分解して得られるオルトケイ酸($\text{Si}(\text{OH})_4$)の重縮合を考え、残存シラノール基に対する 2 次反応と仮定した。シリカの重合体の構造は、ゲルネットワークのフラクタル性を考慮して Fig. 2 のような 2 次元正方格子で近似し¹⁾、分布を持たない単一の分子量を維持したまま重合するものとした。これらより、重合度 N_{silica} の時間変化 eq. 1 を得た。

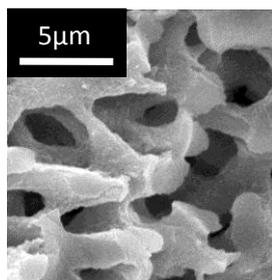


Fig. 1 SEM image of macroporous silica.

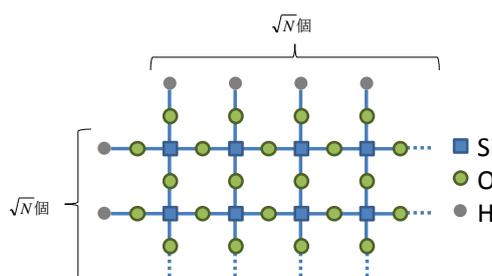


Fig.2 Polymerization model of SiO_2 .

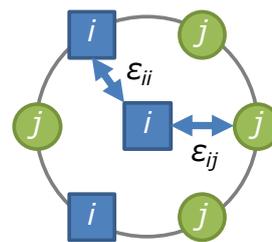


Fig.3 Interaction energy, ϵ_{ij} .

$$N_{\text{silica}} = (1 + 4C_0kt)^2 \quad (1)$$

2.2. シリカ-ポリマー間相互作用モデル

活量係数に関する Wilson 式と同様の考え方で Fig. 3 のような各成分間相互作用エネルギー ϵ_{ij} を考慮して相互作用パラメータおよび局所体積分率を決定した。このとき、Fig. 2 の重合モデルより算出される残存シラノール基数を ϵ_{ij} に反映させた。これらによって補正された Flory-Huggins 式(eq. 2)を用いて系の混合自由エネルギーを算出した²⁾。

$$\frac{f}{RT} = \sum_i \frac{\phi_i \ln \phi_i}{N_i} + \sum_{i,j \neq i} \chi_{i-j} \phi_i \phi_{j,i} \quad (2)$$

2.3. 相分離の時間発展

Cahn-Hilliard 式(eq. 3)³⁾における体積分率をフェーズフィールド変数として、差分法により組成分布の時間発展を計算した。計算結果は発表において示す。

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \nabla \left\{ M(\phi_i) \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial \phi_i} - 2\kappa_i \nabla^2 \phi_i \right) \right\} \quad (3)$$

[使用記号] C_0 : アルコキシシラン初濃度 [mol dm^{-3}], f : 混合による 1 mol あたりの自由エネルギー変化 [J mol^{-1}], k : 縮合反応速度定数 [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$], $M(\phi)$: モビリティ [$\text{m}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$], N_i : 重合度 [-], R : 気体定数 [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], T : 絶対温度 [K], t : 反応時間 [s], ϕ_i : 体積分率 [-], $\phi_{j,i}$: i 成分周りの j 成分局所体積分率 [-], κ_i : 勾配エネルギーパラメータ [$\text{J m}^2 \text{mol}^{-1}$], χ_{i-j} : i - j 成分間相互作用パラメータ [-]

[参考文献] 1) 樋口ら, 化学工学会第 74 年会, H317 (2009), 2) 樋口ら, 分離技術会年会, S-1 (2009), 3) 牧ら, 化学工学論文集, **27**, 742-748 (2001)

* higuchi@yz.yamagata-u.ac.jp