

## ポリアミド6と異なる加水分解度の ポリ(酢酸ビニル) 2成分混合物の相溶性の研究： 原子的およびメゾスコピックアプローチ

ローディア社の研究者達は、ポリアミド6と種々の加水分解度のポリ酢酸ビニル2成分混合物の相溶性の研究に、原子的およびメゾスコピックアプローチを連携して活用しました。

ポリマーの2成分混合物の適合性は、マテリアルサイエンスにおいて、ますます重要性が増している分野です。既存物の配合により望ましい性質を持ち得ることが解れば、新しいポリマーの合成は費用がかかるので避けることができます。部分混合が可能な系については、多くの場合加工段階でこれらの形態が「凍結される」ので、ミクロ相分離構造が決定的にその材料の最終的な性質を決めることとなります。コポリマーの相溶性が関係する場合、最適なコポリマーの組成を実現するためにははとてつもない数の合成が必要となります。組成の影響を決定するための分子モデリングの方法は、明らかに非常に有益であると言えます。

わずかに混和できる混合物のミクロ相分離に関する長さや時間の尺度は、従来の原子論的手法を有効に活用するには大きすぎます。関係成分の化学的性質を犠牲にすることなくシミュレーションの物理的空間規模と時間ステップを増加させる粗視化表現が模索されています。アクセスリスは、MesoDyn[1]、すなわちポリマーの完全な原子論的記述をガウス鎖で置き換え、系内のさまざまな化学種の密度場についてのランジュバン方程式を解くダイナミックアルゴリズムに基づく手法を提供しています。これらの化学種は、2成分間の混合エネルギーに関する有効ペアポテンシャルを介して相互作用します。

混合エネルギーは同様に、原子モデリングから決定することができます。COMPASS力場[2]を用いたDiscover分子動力学シミュレーションを使用して、高い精度で凝集エネルギー（および溶解度パラメータ）を決定することができます。フローリー・ハギンス相互作用パラメータ、 $\chi$ （カイ）は密接に関連した値であり、MesoDynへの入力として使用されません。

ローディア社のTheodora Spyriouni氏およびCaroll Vergelati氏は、この原子論-メゾスコピック併用アプローチを用いて、ポリアミド6（PA6）とポリ（ビニルアルコール）（PVOH）、ポリ（酢酸ビニル）（PVAC）および部分的に加水分解されたPVAC（88%のVOH基を含むh88-PVAC、および75%のVOH基を含むh75-PVAC）との2成分混合物の相溶性の研究を行いました[3]。広範な成分の範囲にわたってこれらの混合物についてフローリー・ハギンス相互作用パラメータ、 $\chi$ （カイ）を計算した結果、ある特定の組成では低加水分解度を持つPVACの場合に、あるいは又どちらかの成分が多い組成の場合に、望ましい相互作用が生じることが分かりました（図1）。

すべての混合物について、等モル組成の場合に最も高い $\chi$ （カイ）値が認められました。PVAC/PA6混合物は、調査を行ったすべての成分について最も低い $\chi$ （カイ）値を記録しましたが、一方PVOH/PA6混合物の場合に最高値が得られました。加水分解されたPVAC/PA6混合物の $\chi$ （カイ）パラメータは、それらの2つの値の間にありました。従って、 $\chi$ （カイ）に基づくと、ある特定の組成では酢酸基の含量が増加する（低加水分解度）の方向で、又、どちらか一方の成分が多い組成について、混合物の相溶性は改善された方向に向かうことが予測されます。加水分解の度合いが混合物の混和性に及ぼす影響は、アセチル化された鎖の分子内水素結合を形成する能力の低下という観点からと、これらの鎖が大きな側

## Organization

Rhodia

## Products

BIOVIA Materials Studio MesoDyn  
BIOVIA Materials Studio Discover  
BIOVIA Materials Studio COMPASS

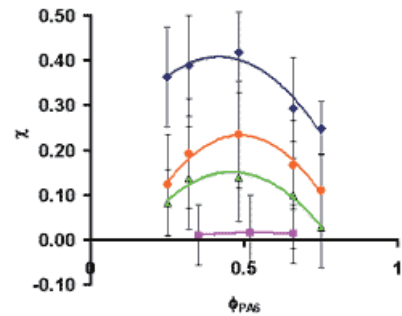


図1 PVOH(青色、ダイヤモンド形)、h88-PVAC(赤色、点)、h75-PVAC(緑色、三角)およびPVAC(ピンク、四角)の2成分混合物についてのPA6体積比の関数としてのフローリー・ハギンス相互作用パラメータ、 $\chi$

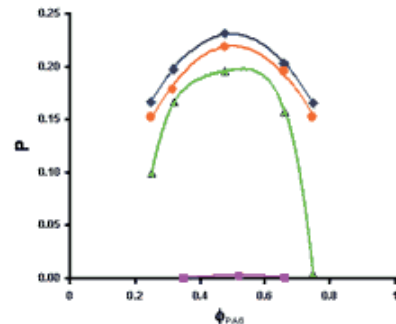


図2 メソスケール秩序パラメータ、PVOH(青色、ダイヤモンド形)、h88-PVAC(赤色、点)、h75-PVAC(緑色、三角)およびPVAC(ピンク、四角)の2成分混合物についてのPA6体積比の関数としての相分離の度合いを示しています。

基を持っているために伸長された立体配座（開放構造）となるという見地から説明がつかます。

凝集相互作用および原子論から誘導される他のパラメータは、粗視化シミュレーション、すなわちMesoDynに使われました。これらのメゾスコピック・シミュレーションでは、ミリ秒のオーダーの時間尺度で高分子量ポリマー混合物の相分離ダイナミクスが観察されました。非常に小さな $\chi$ （カイ）パラメータを持つ混合物のみが、混和可能であることが分かりました（図2）。このことは、大きなポリマーの混合の際の獲得するエントロピーが無視する程度であり、その結果として混合するために非常に有利な相互作用が必要であることによって説明できます。相溶性のない混合物は、各成

分の密度プロファイルが0から1まで変化するマクロ相分離を生じさせました

マクロスケールで分離した混合物の例として、それぞれ1000および6000時間ステップ（2400および14400ミリ秒）後の67%PA6の組成でのh88-PVAC/PA混合物の密度プロファイルが、図3aと3bに示されています。周期的な箱の3つの面での密度プロファイルの断面が示されています。

周期的境界条件はこれらの図から明らかです。周期的な箱の大きさは、各辺が約0.4mmです。

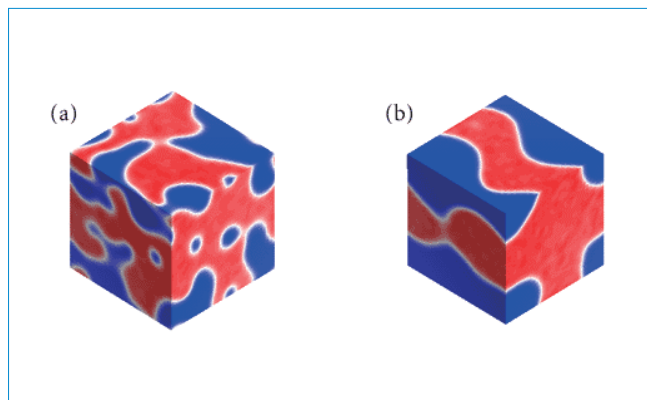


図3 組成1/2でのh88-PVAC/PA6について、周期的な箱の3辺上のPA6密度プロファイルの断面（赤色）。相分離が完全である場合の、(a)1000および(b)6000時間ステップ後のスナップショット。赤い領域は純粋なPA6 ( $r=1$ ) を含み、青い領域はその他の成分を含み、薄く陰影を付けた部分は、それらの境界面に相当します。

図4aと4bは、それぞれ2000および15000時間ステップ（4800および36000ミリ秒）後の25%PA6の組成でのh75-PVAC/PA混合物の密度プロファイルの漸進変化を示す。PA6鎖（赤色）により形成された各相は、長いシミュレーション時間が経過した後もh75-PVAC相中に分散されたままです（図4b）。これはおそらく相互作用パラメータが小さいことに加えて、混合物中のPA6鎖の濃度が低いためです。図4aと4bにおける形態は、ポリマー相が分離している間は核の生成と成長メカニズムによく似ています。流体力学効果の取り込みにより、それらの相の拡散と凝集の過程が促進され、従ってその系が平衡形態へ到達することが助長されます。

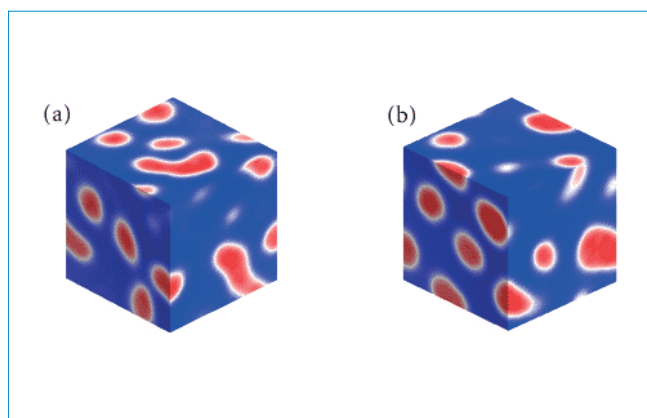


図4 (a) 2000および(b) 15000時間ステップ後の3/1の組成でのh75-PVAC/PA混合物についてのPA6密度プロファイルの断面。色の表示法は図3と同じです。

すべてのPVAC/PA6混合物および体積組成比1/3のh75-PVAC/PA6混合物は、ゼロに近い秩序パラメータで混和可能であることが認められました。全般的に見れば、形成された相の秩序パラメータは、特定の組成について、 $PVOH < h88-PVAC < h75-PVAC < PVAC$ の順に低くなっていることが認められましたが、このことはPVOH鎖のアセチル化により、PA6との混合が容易になることを示唆しています。上記の傾向は、透過型電子顕微鏡を用いたローディア社での実験によく適合することが認められました[3]。さらに、その構造生成のダイナミクスが解り、望ましい形態を達成するための新しい加工手法をもたらすことが出来ます。

## 結論

わずかに混和可能なポリマー混合物の相分離を検討するために、ローディア社の研究者たちはDiscover / COMPASSおよびMesoDyn併用することにより、以下のことが可能になりました。

- 全組成範囲にわたる混合挙動を図示する。
- 分離の長さスケールを見出す。
- 試験を行っていないコポリマー組成での予想される相挙動を予測する。
- 系の相溶化のための候補を選別して、TEMデータを説明する。

## 参考文献

1. J.G.E.M. Fraaije, B.A.C. van Vlimmeren, N.M. Maurits, M. Postma, O.A. Evers, C. Hoffman, P. Altevogt, and G. Goldbeck-Wood, *J. Chem. Phys.*, 106, 4260 (1997).
2. H. Sun, *J. Phys. Chem.*, 102, 7338 (1998).
3. T. Spyriouni and C. Vergelati, *Macromolecules*, 34, 5306 (2001).