

## これらのポリマーは混合するだろうか？： ポリマーの混和性を研究する方法

### 要約

ポリマーの混和性の研究において、定量的構造物性相関法や簡単な格子ベースモデルから原子論的モデリング、さらに最先端の統計力学的アプローチまで多くのさまざまなモデリング技法を利用することができます。ここでは利用可能な方法をいくつか取り上げ、その概観を実例応用とともに示します。各アプローチについては長所と短所を明らかにします。たいていの場合、利用可能な実験データを取り込み、さまざまなモデリング技法を組み合わせる際に最も多くの見識が得られます。コンピュータはいまだに、「これらのポリマーは混合するだろうか？」という質問に「yes」や「no」で簡潔に答えてくれるブラックボックスとして使用できるには至っていませんが、現在利用可能な技法に詳しいポリマー研究者であれば、コンピュータを適切に用いることによって、ポリマー混合物の挙動についてかなりの見識を得ることが出来ます。

### はじめに

特定の用途のために新しいポリマーを設計し合成することは、時間もコストもかかります。その代わりとしてかなり有用な方法は、既存のポリマーを混合して、個々の成分によって示される、求めている物性のバランスがとれたポリマー、あるいはそれらの物性がさらに強化されたポリマーを得る方法です。物質が分子レベルで相互に作用するとき、実際にはどんなことが起こっているのかという疑問には、実験だけでは答えることができません。長年、理論的研究の対象は液体/液体混合物でした<sup>1-5</sup>。しかし、ポリマー系の溶解関係は、低分子量化合物の溶解関係よりも複雑です<sup>6</sup>。ポリマーのモデリングに関して最も期待される分野の1つは、これらの理論をシミュレーションと組み合わせ、ポリマー/ポリマーあるいはポリマー/溶媒の相互作用の研究に対して適用することにあります。

ここでは、ポリマーの混和性の研究に関する一連のさまざまなモデリング技法について検討します。

### 溶解度パラメータの利用

定量的構造物性相関 (QSPR) 法を利用して溶解度パラメータを予測し、Flory-Huggins 理論やコポリマーブレンドの“反発力”理論にそれらを適用します。このアプローチは、特定の相互作用（水素結合など）または非コンビナトリアルエントロピー効果によって左右されない単純な系の混和性挙動を予測するために用います。

### 分子力学を用いた局所的相互作用の研究

ポリマーフラグメントの対構造をもつ実在の試料についての簡単な原子計算を利用して、特定の相互作用の効果も含め、相互作用エネルギーの予測やポリマーブレンドの混合の際のエントロピーを推測します。

### バルクの原子論的シミュレーションの解析

混合および単一の成分系についての大量の原子論的シミュレーション分析を行い、調節可能な配位数を用いずに混合エネルギーを直接計算します。

### 統計力学の応用

統計力学的な Polymer Reference Interaction Model (PRISM) を応用して、混合構造および、エントロピー効果やコンビナトリアルと非コンビナトリアル両方のエントロピー効果（パッキング効果など）を含む相平衡状態図を予測します。

### Organization

Fraunhofer Inst. of Appl. Materials Research,  
Bremen, Germany  
The Saarland University, Saarbruecken, Germany

### Products

BIOVIA Materials Studio Dmol<sup>3</sup>

### すべてをまとめた相平衡状態図の予測

一般化された Flory-Huggins 理論を応用して、モデル系についての理論的、および/または実験的研究から結果を推定し、混合物の混和性および相分離の形態に関する温度、濃度、分子量、分子量分布の影響を予測します。

このリストはすべてを網羅しているわけではありませんが、ポリマーの混和性を研究するためのコンピュータ手法の主なものを取り上げて説明しています。取り上げた手法では、主に混合の熱力学について検討しています。言うまでもなく、物質が混合するかどうかはその物質の加工履歴によっても左右され、ポリマーは非平衡状態にある場合が多いと思われる<sup>7</sup>。しかし、ポリマー研究者が、2種類のポリマーを混合して新しい材料を生成しようとする場合は、その試みに成功する可能性があるかどうか、すなわち“これらのポリマーは混合するだろうか？”ということ熱力学に基づいて調べてから行うほうが賢明です。

### 理論的背景

2種類のポリマーの混和性は、エントロピーおよびエンタルピーの両方の項を含む混合の自由エネルギーによって決まります。

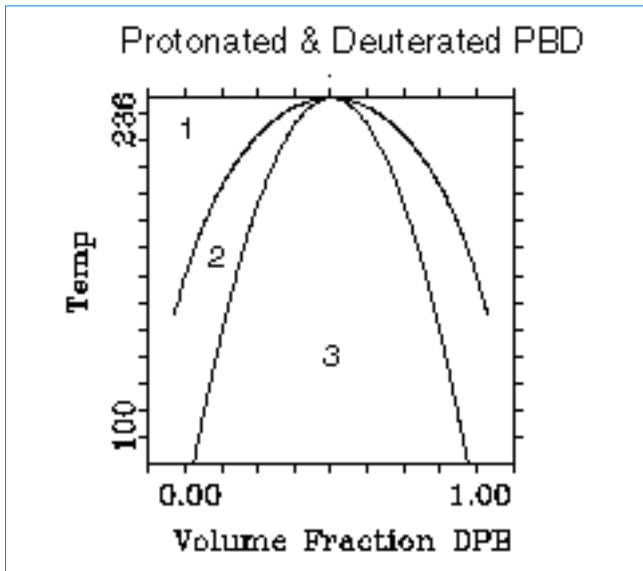
$$\begin{aligned}\Delta G_{mix} &= \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \\ &= \Delta E_{mix} + P\Delta V_{mix} - T\Delta S_{mix}\end{aligned}$$

Flory-Huggins 理論 Flory-Huggins 理論<sup>2</sup>は、混合の自由エネルギーを計算するための古典的理論です。初めは低分子系のために導き出され、各分子が各格子点上の1つの位置に配置されることを前提としていました。ポリマーが、格子点にセグメントを1つずつ配置しこれを連続してつなげたものから成ると考えることによって、この理論は拡張されポリマー系のモデル化も行うようになりました。セグメントが自由に配置されると考えると、ポリマー A とポリマー B を混合する際の格子点のモルあたりの混合自由エネルギーは次のようになります。

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = \left(\frac{\phi_A}{N_A}\right) \ln \phi_A + \left(\frac{\phi_B}{N_B}\right) \ln \phi_B + \chi_{FH} \phi_A \phi_B$$

ここで R は気体定数、 $\phi(i)$  はポリマー “i” の体積分率、 $\chi$  は Flory Huggins の相互作用パラメータです。方程式 2 の右辺の最初の 2 項は、混合のエントロピーに対するコンビナトリアル効果を示し、分子鎖が格子点上に自由に集まることのできるさまざまな方法をすべて予測することによって得

られます。元の理論では、混合のエントロピーは純粋にコンビナトリアルであるとされていましたが、ポリマー系では非コンビナトリアル効果も重要であることがかなり前からわかっています。これは、自由体積効果、状態均衡効果、パッキング効果などと呼ばれています。Flory Huggins の  $\chi$  パラメータ（古典的 FH theory では、混合の自由エネルギーに対するエンタルピーの影響のみが考慮されています）がわかると、系の全体の相挙動を予測できます。これには、単一相（混和性）と 2 相（非混和性）の領域の間の平衡境界である双節曲線、および単一相系の安定性の限界を示すスピノーダル曲線が含まれます。相平衡状態図上の混合系の位置によって、相分離するかどうか、さらに相分離する場合は相分離の形態（核生成や核成長あるいはスピノーダル分解のいずれか）が決まります。次に示す相平衡状態図は、重水素化 polybutadiene と非重水素化 polybutadiene の混合物についてのものです。領域 1 の系は混和性、双節曲線とスピノーダル曲線の間の領域 2 の系は準安定で、核生成および核成長のプロセスによって相分離すると考えられます。領域 3 の系は自然に相分離します。



Flory-Huggins theory の元の公式では、 $\chi$  は  $1/T$  に完全に比例しており、上限臨界溶解温度 (UCST) を示す相平衡状態図を作成できるだけでした。ポリマー系はこれよりもとても広い範囲におよぶ相挙動を示すことがかなり前からわかっています。元の形式は、実験的に観察したポリマーブレンドの相平衡状態図の多くについて、定量的にまた定性的にも説明するには不十分です。 $\chi$  を  $a + b/T$  と同等と見なす簡単な修正によって、実験と一致するようになり、さらに下限臨界溶解温度 (LCST) を予測できるようになります。しかしこの形式でも、実験的に観察した相平衡状態図のすべてのタイプを説明するには十分ではありませんし、FH 方程式の古典的な形式を保持する場合は、 $\chi$  をさらに修正する必要があります。以下では、精巧さやコンピュータ要件が大きく異なるさまざまな技法について説明します。ポリマー研究者が、利用可能な技法の中から選ぶ場合は、各技法の長所と短所、そして技法を適用する系のタイプに留意しなければなりません。

### 溶解パラメータ-- Flory-Huggins theory の理論的アプローチ

液体の溶解パラメータ  $\delta$  は、凝集エネルギーを  $E_{coh}$  とした場合に、 $(E_{coh}/V)^{1/2}$  と定義されます。Hildebrand<sup>1</sup> によ

ると、Flory-Huggins theory の相互作用パラメータ  $\chi$  は、次のようにしてポリマーブレンドの成分についての溶解パラメータから計算できます。

$$\chi_{FH} = V_{seg} \frac{(\delta_A - \delta_B)^2}{RT}$$

ここで  $V_{seg}$  は、1 つのポリマーセグメントの体積であり、 $\delta_A$  と  $\delta_B$  は成分 A と B の溶解パラメータです。

( $V_{seg}$  の選択は、一貫して同じ値を用いて、方程式 2 における鎖あたりのセグメント数を計算している限りは任意です。) 低分子溶媒の溶解パラメータは、実験によって確実に得ることができます。しかし、ポリマーのデータは比較的少なく、しかも報告されている値には大きなばらつきがあります<sup>9</sup>。

よく用いられている別の方法としては、定量的構造物性相関 (QSPR) 法が挙げられます。基を加算する従来のアプローチ (van Krevelen<sup>10</sup> や Fedors<sup>11</sup> によって開発されたものなど) では、ポリマー内の各官能基に対する基の影響についてのデータベースが必要です。最近、結合性指数に基づく新しい方法が開発されました<sup>12</sup>。これによって、任意の構造のポリマーについて溶解パラメータを予測し、溶解パラメータの使用に関する一つの大きな制約を取り除くことができます。

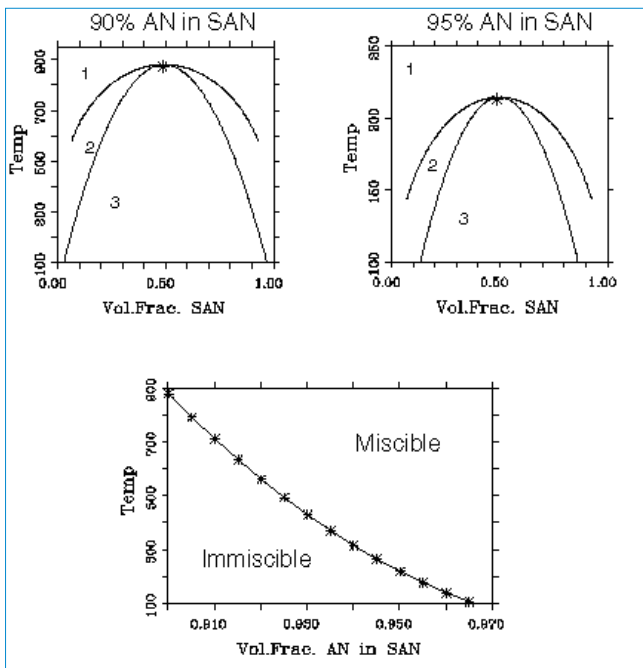
上記のアプローチを用いて  $\chi$  を計算する場合の大きな制約は、従来の Flory-Huggins theory の理論に基づいていることです。この理論は、ポリマーの基間の構造的相関関係をまったく考慮していません。すべてのセグメントが同じサイズおよび同じ形状であると想定されており、混合による体積の変化がないものとして考えられています。非コンビナトリアル エントロピーは考慮されていません。 $\chi$  の濃度に対する依存性は、溶解パラメータからは予測できず、予測可能なのは UCST (上限臨界溶解温度) の相挙動だけです。個々の成分の溶解パラメータを用いて混和性を予測すると、混合物が形成されるときに、水素結合など特定の相互作用の生成も破壊も行われていないことを前提とすることにもなります。この制約は、半経験的な特定の相互作用の項を Flory-Huggins 方程式に加えることによって、ある程度は取り除くことができます<sup>13</sup>。溶解パラメータアプローチの主な利点は、上記の前提条件が有効であれば、単純な系の混和性を迅速に (数分以内で) 予測できることです。

### 例: PAN-SAN ブレンドの混和性についての研究

最近、「poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) が、純粋な polyacrylonitrile (PAN) と完全に混和した混合物を生成できる最大の styrene 含有量はどのくらいか？」という問題に直面しました。コポリマーブレンドの“反発”モデルを用いて、poly(A-co-B) と poly(B-co-C) のブレンドについてランダムな混合<sup>14, 15, 16, 17</sup>を想定すると、コポリマー混合物に対する有効な  $\chi$  は、次のようになります。

$$\chi = xY\chi_{AC} + x(1-Y)\chi_{AD} + (1-x)Y\chi_{BC} + (1-x)(1-Y)\chi_{BD} - Y(1-Y)\chi_{CD}$$

ここで  $x$  は poly(A-co-B) 中の A の体積分率であり、 $y$  は poly(C-co-D) 中の C の体積分率です。  $\chi(AB)$  などは、対応するホモポリマー ブレンド (polyA + polyB など) についての  $\chi$  パラメータであり、溶解パラメータ (方程式 3) を用いて計算します。そして混和性は、SAN コポリマー組成の関数として算出されます。次のグラフは、2 つの異なるコポリマー組成 (acrylonitrile を 90 % 含む SAN コポリマーと、acrylonitrile を 95% 含む SAN コポリマー) について予測した SAN/PAN 相平衡状態図です。混和領域 (1) が増えるにつれて、コポリマー中の styrene の量が減ることに注意してください。Acrylonitrile の比率が高い SAN コポリマーは、純粋な PAN との混和性がよくなります。\* (アスタリスク) は臨界温度を示し、この温度を超えるとこの系が完全に混和します。



3番目のグラフは、SAN の分子量が 53,000 の場合について、これらの臨界温度を SAN コポリマー組成の関数として示したものです。これを用いると、指定された温度において、純粋な PAN と完全に混和するために必要な SAN コポリマー中の AN の量を予測できます。たとえば室温 (300K) では、SAN コポリマーには容量で 94.1 % の acrylonitrile が含まれていなければなりません。

結果は、関連する系: SAN/SAN ブレンドについて Molau によって報告されたデータ18と比較できます。

分子量が 106,000 の場合 (Molau の実験で用いられたものに近い) は、SAN コポリマーには少なくとも 95.8 % の acrylonitrile が含まなければならないことが、モデルによって予測されます。したがって SAN コポリマーの 4.2 % 以上が PS であれば、PAN とは混合しません。これは、「SAN/SAN 混合物の 2 つの成分の styrene 含有量の差が 3.5-4.5 % より大きいと、相分離を起こす」ことを示す実験結果と十分に一致します。

### ポリマー フラグメントに関する原子論的予測

混和性が混合エンタルピーによって決まること、混合エンタルピーがポリマー鎖のセグメント間に働く局所的相互作用によって左右されること、さらに混合による体積変化が考慮されていないことを前提にすると、ポリマーの混和性は、対になった小さなポリマー フラグメントについての分子動力学

の研究を用いて計算される相互作用エネルギーによって予測できます。

この簡単な分子動力学アプローチは、多くのグループによって提案されてきました 20-23。当社では、Flexblend という比較的大きなポリマー セグメント (一般的には 10 の幹結合をもつ) を用いて実施しています 24。鎖のセグメント間の局所的相互作用エネルギーを正確に予測するためには、各鎖について、利用可能な構造を持つ代表的サンプルを用いることが重要です。これらは、アニーリング シミュレーション、または回転異性状態 (RIS) の統計的重みに基づいた Monte Carlo アプローチを用いて作成します 19, 25。

polyA と polyB の混和性を予測するには、AA, BB, および AB のセグメントの相互作用エネルギーを計算する必要があります。AA の相互作用エネルギーを計算するには、polyA フラグメントの2 つの構造をランダムに選択します。最初はこれらのフラグメントを、塊の中心が一致するように配置します。1 つのオリゴマーがランダムな角度に配向すると、塊の中心が動き、分子間エネルギーが事前定義された限界値以下まで減少する (許容範囲の開始時の配置になる) か、あるいは中心が動いてあらかじめ指定された距離を超えます (許容できない範囲、すなわち対になっていたものが解消されます)。このプロセスは対になった AA, BB, および AB のオリゴマーに対して何度も繰り返します。そして局所構造が緩和されることが重要になります。これは分子力学の最小化、または分子動力学を用いて行います。結果は、EAA, EBB, および EAB を得るため、さらに誤差を予測するために分析します。これを用いて、ポリマー ブレンドに関する D mix を推測します。

$$\chi_{FH} = Z^* V_{seg} \left( \frac{\Delta E_{mix}}{RT} \right)$$

ここで、エネルギー値は単位体積当たりのエネルギーであり、 $Z^*$  は有効な配位数です。このパラメータは本来 Flory-Huggins theory 理論の格子に基づいた公式化によって作り出されました。これをコンピュータで計算しようとする試みが行われていますが、連続した空間ではその意味はかなり不明確です 23。この方法の主な長所は、比較的速く結果が得られ、使い方が簡単であることです。(ワークステーション上では、2 種類のポリマーについて考えられる多くのさまざまな構造を、数時間のうちに検討することができます。)  $\Delta E_{mix}$  がプラスなのかマイナスなのか、また異なる系における  $\Delta E_{mix}$  の相対振幅について迅速に予測します。溶解パラメータ アプローチとは異なり、ポリマーの混和性に関する特定の相互作用の効果も考慮します。ただし、 $\chi$  を定量的に予測するには、ポリマー鎖の充填についてある程度の許容量を考慮する必要があります。これによって AA, AB, および BB の接点の数が決まるためです。このアプローチでは、 $Z^*$  は調節可能なパラメータのままです。非コンビナトリアル エントロピーの効果は予測されません。また、すべての原子論的手法と同様に、結果に対するエネルギー変動や力場の性質の影響についても考慮する必要があります。

### 完全な原子論的シミュレーション

原理上は、混合プロセスの完全な分子動力学シミュレーションは以下のこと、すなわち濃度の変動、セグメント間の相関関係、パッキング効果、立体規則性と鎖の構造、混合による体積変化に起因する影響を考慮することができます。しかし



1 つ問題があります。分子量が 100,000 (重合度が約 1000) のバルク polystyrene (PS) を考えてみてください。溶解の最大緩和時間は約 0.1 秒です<sup>26</sup>。混和系と非混和系を区別できるためには、妥当な系の大きさは 50 鎖 (800,000 原子の配列) になります。このような系をシミュレートするために、1 フェムト秒 (100 兆分の 1 秒) タイムステップ当たり、CPU 時間でたった 1 Cray 秒かかるとしても、系が平衡に達するためには Cray 時間で少なくとも  $3 \times 10^6$  年かかります。したがって明らかに、実際の系のポリマー混合に対して、直接原子論的シミュレーションを行うことは実現不可能です。polyA と polyB のバルク モデルを単にシミュレーションして、それらを接触させ、混合するかどうかを見守ることはできません。

ポリマーの混和あるいは偏析のプロセスを直接モデル化することはできません。しかし、混和した系および偏析した系の現実的なモデルを作成できれば、計算された凝集エネルギー密度の差を用いて、単位体積当たりの混和エネルギーを予測できます。

$$\Delta E_{mix} = \phi_A \left( \frac{E_{coh}}{V} \right)_{pureA} + \phi_B \left( \frac{E_{coh}}{V} \right)_{pureB} - \left( \frac{E_{coh}}{V} \right)_{blend}$$

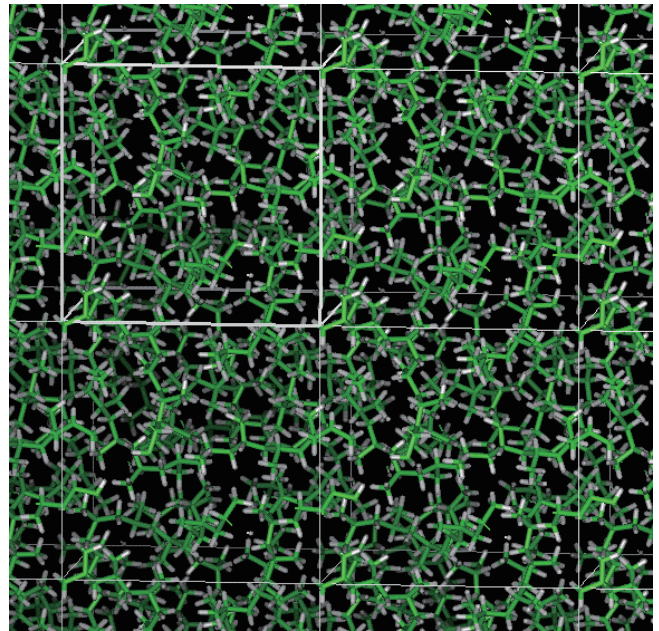
ここで、 $\phi_A$  と  $\phi_B$  は、混合系にある 2 つの成分の体積分率です。

セグメントを対にするアプローチとは対照的に、バルク ポリマー混合物の完全なモデルを用いていることに注意してください。deltaE mix はここでは単位体積当たりの混合エネルギーを合計したもので、単なるセグメント間のエネルギーではありません。したがって、調節可能な配位数は必要ありません。 $\chi$  の値は、方程式 6 と同様の方程式を用いて計算できますが、このとき  $Z^*$  は必要ありません。

バルク ポリマーの構造および混合物について原子論的予測を行う場合は、実在のモデルを用いることが重要です。上記で説明したように、高濃度の高分子量のポリマー系を、分子動力学のタイムスケールで、任意の初期構成から始めて平衡に至らせるのは不可能です。したがって、初期構成は可能な限り現実的でなければなりません。孤立した分子の塊をモデル化する場合、原子のかなりの部分を系の表面に近いところに配置することになり、そのため顕著な表面効果が認められます。高度なアルゴリズムの構築法が開発され、現実的なバルク モデルが作成されています<sup>19, 27, 28</sup>。標準的なアプローチは周期的境界条件を取り入れており、系は、無限のマクロ格子を形成する自身の複製によってあらゆる面で囲まれていると考えられています。

このバルク シミュレーション アプローチの長所は、現実的なモデルを作成すると、これを分析することにより、提案された系に対してすべての範囲の構造的、熱力学的、および機械的な物性を予測できることです<sup>19</sup>。この技法は 2 成分のポリマー ブレンドに限られているわけではありません。数種類のポリマーと低分子物質 (溶媒、気体や可塑性など) のように、より複雑な系についても作成できます。綿密な分析を行うと、ポリマー挙動についての見識が得られますし、新しい分子候補が提案されて洞察を行う際にも役立ちます。また、二次元の周期的境界条件を用いて相の境界をモデリングすることによって、相分離した系の挙動についても見識を加えることができます。

バルク系の原子論的モデリングによってもまた、状態方程式理論に入力パラメータを提供できます<sup>29, 30</sup>。これらを用いると、混合の自由エネルギーに対する非コンビナトリアル



エントロピーの効果を予測できます。

主な制約は、エントロピー効果を直接予測できないことです。エネルギーの変動による影響は原子的スケールではかなり重要になることがあり、考慮が必要です。統計的に意味のある結果を得るには、バルクの polyA, polyB, および混合物の構成の多くについて平均値を求めることが必要です。これによって計算は多少 CPU に負担がかかり、すべてを検討するには、ワークステーション上の CPU 時間で数日あるいはそれ以上かかることがあります。

## 力場の性質

すべての原子論的研究の優劣が、系を説明するために用いる力場の性質に大きく左右されることはいうまでもありません。Accelrys PCFF 力場<sup>31</sup>を検証する研究が行われ、広範囲の低分子溶媒やポリマーに対して、予測した溶解パラメータ  $(E_{coh}/V)^{1/2}$  と実験値が比較されています。これによると、ポリマーの溶解パラメータを計算する場合の一般的な平均値の標準誤差は、0.2 - 0.3 です (低モル質量化合物では 0.02)。相対誤差は約 5% であり、90% 以上信頼性があります (低モル質量化合物の場合の 0.5% より大きい)。低モル質量化合物の溶解パラメータは、実験値と見事に一致します。ポリマーの場合もかなり一致しますが、報告されている実験結果が広範囲におよんでいるため、判断が難しい状況です<sup>9</sup>。

**凝集エネルギー [Ecoh] = すべての分子間力が排除されると、物質のモル当たりの内部エネルギーが増加**

溶解度パラメータ =

$$\delta = \left( \frac{E_{coh}}{V} \right)^{0.5}$$

## 力場の検証によって得られた溶解パラメータの予測値と実験値の例

化合物	$\delta$ 計算値 (Mpa <sup>1/2</sup> )	$\delta$ 実験値(Mpa <sup>1/2</sup> )
ethanol	25.16 (0.13)	26.5
acetone	19.43 (0.09)	20.0
methyl ethyl ketone	19.12 (0.14)	19.0
hexane	15.03 (0.08)	14.9
trans decane	17.73 (0.09)	18.0
cis decane	18.21 (0.09)	18.8
tetralin	19.69 (0.06)	20.0
benzene	19.20 (0.22)	18.6 - 18.8
toluene	18.5 (0.09)	18.2 - 18.3
ethyl benzene	18.3 (0.1)	18.0 - 18.1
i-propyl benzene	17.6 (0.06)	17.6 - 18.1
di-N butyl phthalate	20.03 (0.01)	20.2
polystyrene (atactic)	15.2 (0.8)	16.6 - 20.2
polyethylene	16.4 (0.4)	15.7 - 17.1
isotactic pmma	17.3 (1.1)	18.6-26.3 (アタクチック)
Syndiotactic PMMA	16.3 (1.3)	18.6-26.3 (アタクチック)

これらの結果を得るために、バルクの非晶質について正確な原子モデルが作成され、pcff 力場を用いて十分に精密化されました。各 PBC のモデルには 1000-1500 の特異な原子が含まれています。結果はそれぞれ 25 以上の独立したモデルについて平均したものです。この方法の全体については、InsightII に基づく Polymer User Guide (volume 1) と Cerius2 に基づく Materials Science Tutorial Guide で検討しています。

当社の結果からは、分子力学的予測を用いて、凝集エネルギー密度を正確に予測できること、またエントロピー効果が重要ではない系について、deltaHmix の大きさが統計的不確実性に比べて十分に大きい場合は、単一成分子系と混合系について予測した値の差によって混和性を適切に予測できることがわかります。この方法はまだ広い範囲のポリマー系には適用されていませんが、PEO/PP と PEO/PAA の系について得た結果は、他の方法によって得られた予測結果や実験的観察結果とかなり一致することがわかっています 24。

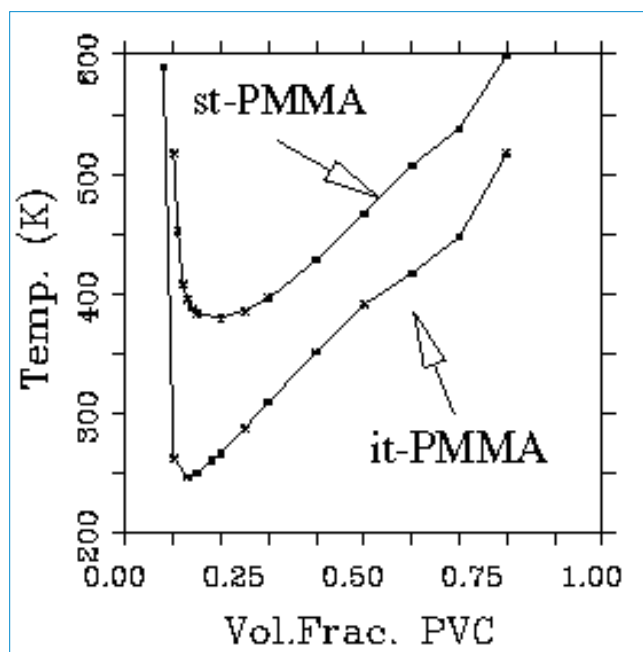
### 統計力学: PRISM 理論のアプローチ

—PRISMは旧InsightII Polymer 4 0 0のモジュールです。—  
PRISM は液体状態におけるポリマー系の構造的および熱力学的理論です 32-34。この理論を用いると、ポリマーの溶解物や混合物の物性（コポリマーを含有する系も含む）を計算することができます。これは格子から離れた、分子性液

体についての有用な reference interaction site model 理論に基づく積分方程式理論です 33。相平衡状態図（スピノーダル曲線）を予測でき、一方で結合の長さや角度、鎖の形状の統計的データ（回転異性状態レベル）、ほとんど原子的な（united atom）ポテンシャルなど化学的な詳細事項も盛り込んでいます。

PRISM 理論は、単一の鎖構造の要因（RIS 計算 25 から得られる）とポテンシャル エネルギー関数（原則的には原子論的力場から得られる）を用いて予測を行います。ポリマーに関するその他の積分方程式理論が Lipson によって提案されていますが 35、その理論を用いた今までの研究のほとんどは格子についてのものでした。

PRISM 理論は、相の挙動がポリマーの微細構造（たとえば立体規則性、コポリマー中のモノマー分布や鎖の枝分かれなど）によって、すなわち微細構造の変化によって決まる系の傾向を研究する場合に最も適しています。たとえば PRISM 理論では、アイソタクチックとシンジオタクチックの polymethylmethacrylate(PMMA) について、実験的に観察した 36-39 PVC との混和性の差を予測します。



予測される相平衡状態図

モデリングによってわかることは、混和性の差がシンジオタクチック鎖の“開放性”が大きくなるにつれて生じ、アイソタクチックの場合 40 はトランス型が多くなると生じるということです。別の研究 41 では、Allied Signal Inc. の研究者たちが 2 種類のゴム（天然ゴムとビニル基の含有量が多い polybutadiene ゴム、styrene-butadiene ゴムとビニル基の含有量が少ない polybutadiene ゴム）を混合する際の混和挙動の傾向を再現することに成功しています。平均的な鎖間隔についての濃度依存性の予測が広角の X 線散乱によって行われ、実験結果とかなり一致しました。

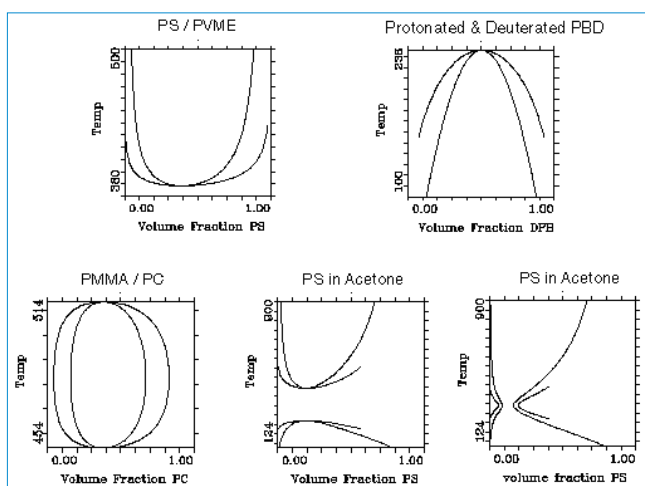
非コンビナトリアル エントロピー効果を予測する機能は、ここで検討した他の方法では考慮されないため、PRISM 理論の長所といえます。制約は、検討する各系に対してサイト間 (united atom) のポテンシャルを得る必要性と、立体配座の統計を算出するために系の鎖に RIS モデルが存在するという要件です。

## 一般的な Flory-Huggins theoryのアプローチ

上で説明した方法によって、ポリマー材料の相挙動について、さまざまな量のデータを得ることができます。おそらく低分子量モデルの系についての限られた実験データも同様に入手可能です。これらのデータを適用して系の完全な混和挙動を予測するために、Flory-Huggins theory 理論を一般化し、 $\chi$  パラメータに関数形式を与えてこれによって温度や濃度の依存性を適切に示すと、エンタルピー効果とエントロピー効果の両方をとらえることができます 42-44。

$$\chi_{eff} = \left(1 + b_1\phi_1 + b_2\phi_2^2\right) \left(d_0 + \frac{d_1}{T} + d_2 \ln(T)\right)$$

ここで  $\chi_{eff}$  は“有効な”  $\chi$  パラメータです。このアプローチでは、Flory-Huggins theory の自由エネルギーの表現形式（方程式 2）は保持されますが、 $\chi$  は調節可能なパラメータとして取り扱われます。これによって非コンビナトリアル エントロピー効果を組み入れることが可能になりますが、元の形式は変わらないままです。このアプローチは、状態方程式理論とは異なります 30。状態方程式では  $\chi$  の元の形が保持されますが、自由エネルギーの表現には、これらのエントロピー効果を説明するために別の項が付け加えられています。方程式 8 の係数は、文献から、この Review で説明されている他のモデリング方法から、あるいは実験データに適合することによって得ることが出来ます。パラメータは、実験データまたは PRISM 予測によって得られたデータに適合させることによって得られ、自由体積およびその他の非コンビナトリアル エントロピー効果は  $\chi_{eff}$  に自動的に含まれます。 $\chi_{eff}$  が決まれば、ポリマー/ポリマー系またはポリマー/溶媒系の完全な相平衡状態図を予測できます 44。このアプローチが示されることによって、実験的に観察されたすべてのタイプのポリマー相平衡状態図がモデル化されました。混和性に対する温度、濃度、分子量、分子量分布 45 の影響を予測でき、同様に非混和性の系における相分離の形態も予測できます。



## 結論

ポリマー/ポリマーおよびポリマー/溶媒の相挙動の研究や予測を行う場合に、現では一連の方法が利用可能です。従来の Flory-Huggins theory/溶解度パラメータ アプローチの適用範囲は、新しい方法、すなわち任意の構造をもつポリマーについての溶解度パラメータの計算を、基の影響に関するデータベースがなくても行える方法が開発されたことにより、拡

張されました。しかし、このアプローチは結果が迅速に得られ使い方が簡単な一方で、ポリマーの混和性に関して、いまだに水素結合などの特定の相互作用を説明することができません。

分子力学を用いてポリマーのセグメント間の相互作用エネルギーを算出する一つの方法が開発されました(詳細)。この方法では立体配座の自由や代表的なポリマー構造の平均化を考慮し、混合エンタルピーの符号や相対的な大きさを迅速に予測できます。特定の相互作用の影響を予測できますが、 $\chi$  の値が得られる場合は調節可能な充填因子がまだ必要です。さまざまな方法が開発されて、バルク ポリマーやポリマーブレンドの現実的な原子モデルを容易に作成し分析できるようになりました。検証する研究によって、 $\Delta H_{mix}$  の大きさが統計的不確実性と比べて十分大きい限りは、計算された凝集エネルギー密度の差から混合エンタルピーを算出するのに十分なほど力場に精度があることがわかっています。PRISM アプローチにはエンタルピー効果とエントロピー効果の両方が盛り込まれており、微細構造の変化による混和性の差を研究する場合には最も適した方法であるといえます。Flory-Huggins theory の修正論が展開され検証されました。混合における濃度および温度の依存性に関するデータを、ほかのモデリング方法から、またはモデル系についての限られた実験データから取り出してこれに適用し、相互作用パラメータを得ることができます。このアプローチを用いると、ポリマーの混和性に関する温度、濃度、分子量、多分散性の影響や、非混和性の系の相分離の形態を予測できます(詳細)。

コンピュータはいまだに「これらのポリマーは混和するだろうか？」という質問に簡潔に「yes」または「no」で答えてくれるブラックボックスとして用いるには至っていませんが、知識のあるポリマー研究者であれば一連の利用可能な技法を適切に用いて、ポリマー混合物の挙動についてかなりの見識を得ることができると考えています。先に挙げた重要な質問に答えようとする科学者は、利用可能な方法の中から選択し、それぞれの方法において正確さと近似を得るために必要な努力と計算時間のバランスを取らなければなりません。たいていの場合は、最も多くの見識が得られるのは、さまざまなアプローチを組み合わせる用いた場合です。



## 出典

Trends in Polymer Science, Volume 2, number 8, August 1994 by F.H. Case and J.D. Honeycutt

## 参考文献

1. Hildebrand, J.H. and Scott R.L. (1949) "The Solubility of Non-Electrolytes", Reinhold, New York
2. Flory, P.J. (1953) "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press
3. Guggenheim, E.A. (1952) "Mixtures" Clarendon Press, Oxford
4. Prigogine, I. and Defay, R. (1954) "Chemical Thermodynamics", Longmans Green & Co
5. Marcus, Y. (1977) "Introduction to Liquid State Chemistry" John Wiley & Sons
6. Billmeyer, F.W. Jr, (1984) "Textbook of Polymer Science", Wiley-Interscience
7. Kozlowski, M., (1993) Polymer Networks & Blends, 3(4), 283
8. Flory, P.J. (1970) Discussions of the Faraday Society, 49, 7 (1970).
9. "Polymer Handbook" (1989). Brandrup and E.H. Immergut, Editors, Wiley Interscience.
10. van Krevelen, D.W. (1976) "Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation With Chemical Structure" Elsevier
11. Fedors, R.F. (1974) Polym. Eng. Sci. 14, 147, 472
12. Bicerano, J. (1993), "Prediction of Polymer Properties" Marcel Dekker Inc.
13. Coleman, M.M., Graf J.F., and Painter, P.C. (1991) "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", Technomic
14. ten Brinke, G., Karasz, F.E., MacKnight, W.J. (1983), Macromolecules. 16, 1827
15. Paul, D.R. and Barlow, J.W. (1984) Polymer, 25, 487
16. Kanbour, R.P., Bendler, J.T., Bopp, R.C. (1983) Macromolecules, 16, 753.
17. Roe, R.J., Rigby, D. (1987) "Phase Relations and Miscibility in Polymer Blends Containing Copolymers" in "Advances in Polymer Science 82", Springer Verlag Berlin Heidelberg
18. Molau, G.E. (1965) J. Poly. Sci., Poly. Lett, 3, 1007
19. Polymer User Guide, version 6.0, (1994) Biosym Technologies, San Diego.
20. Hopfinger, A.J., Koehler, M.G. (1993) ACS PMSE Preprints, 69, 43.
21. Nelson, G.V., Jacobson, S.H., Gordon, D.J. (1992), Chem Design Autom. News, 39.
22. Jacobson, S.H., Gordon, D.J., Nelson, G.V., Balazs, A. (1992) Adv. Materials, 4, 198
23. Fan C.F., Olafson B.D., Blanco M., & Hsu S. L. (1992) Macromolecules, 25, 14, 3667
24. Tiller A.R., Gorella B., "Prediction of Polymer Miscibility From Molecular Mechanics Calculations" Polymer (in press).
25. Flory, P.J. (1989) "Statistical Mechanics of Chain Molecules" Hanser
26. Ferry, J.D. (1980) "Viscoelastic Properties of Polymers," John Wiley & Sons, New York, p. 388.
27. Theodorou, D.N. and Suter, U.W. (1985) Macromolecules, 18, 1467
28. Brown, D. and Clarke, J.H.R. (1991) Macromolecules, 24, 2775
29. Eichinger, B.E., Flory, P.J. (1968) Transactions of the Faraday Society. 64, 2035;
30. Sanchez, I.C. (1992). "Polymer Compatibility and Incompatibility," MMI Press Symp. Ser., Vol. 2, K. Solc, ed., Harwood Acad. Publ., New York, p. 59.
31. Maple, J.A., et al, (1994), J. Comp. Chem. 15(2) 162
32. Chandler, D., and Andersen, H.C. (1972) J. Chem. Phys. 57, 1932
33. Schweizer K. S. and Curro, J.G. (1989) J. Chem. Phys. 91, 5059
34. Honeycutt, J.D., (1992) ACS Polymer Preprints 41(1), 657
35. Lipson, J.E.G. (1991) Macromolecules, 24, 1334.
36. Schurer, J.W., de Boer, A., Challa, G. (1975) Polymer, 16, 201.
37. Vanderschueren, J., Janssens, A., Ladang, M., Niezette, J. (1982) Polymer, 23, 395.
38. Vorenkamp, E.J., ten Brinke, G., Meijer, J.G., Jager, H., Challa, G. (1985) Polymer, 26, 1725.
39. Lemieux, E., Prud'homme, R.E., Forte, R., Jerome, R., Teyssie, P. (1988) Macromolecules, 21, 2148.
40. Honeycutt, J.D., (1994) Macromolecules (submitted).
41. Ding, K., Williams, B. and Murthy, N.S. (1994) Society of Plastics Engineers ANTEC
42. Koningsveld, R., Staverman, A.J. (1968) J. Polym. Sci. A2, 6, 305.
43. Koningsveld, R., Kleintjens, L.A., Shultz, A.R. (1970) J. Polym. Sci. A2, 8, 1262.
44. Qian, C., Mumby, S.J. and Eichinger, B.E. (1991), Macromolecules. 24, 2255
45. Mumby, S.J., Qian, C., Eichinger, B.E. (1992) Polymer, 33(23) 5105
46. Mumby, S.J. and Sher, P. (1994) Macromolecules 27(3) 689
47. Case, F.H. and Honeycutt, J.D. (1994) Trends in Polymer Science, 2(8), 259-266