

高分子の相分離現象の動的自己無撞着場理論

(東北大学大学院理学研究科) 川勝 年洋

【はじめに】

高分子系のマクロな流動特性を決める要因としては、ミクロスケールの鎖の動力学(鎖の伸縮や絡み合い、鎖のネットワークなど)だけではなく、相分離の界面や分散粒子の表面などのメソスケールにおける不均一構造の運動も重要であることは論を待たない。このように、高分子系においては多数の階層にまたがる現象が複雑に絡まり合っており、その現象の理解のためには、多階層のモデル化とそれらの融合が必要である。

本研究計画においては、高分子のメソスケールの不均一構造を鎖の構造のレベルから導き出すことのできる理論体系として密度汎関数理論(自己無撞着場理論およびギンズブルグ・ランダウ理論)を中心に据え、鎖のミクロな動力学の分子モデルや液晶性高分子のモデルなどと組み合わせることで、高分子系のマクロな流動特性をミクロレベルから予想するスキームを完成させる。具体的な研究例としては、粘弾性相分離のマクロなモデルとして、粘弾性体の流体力学モデルに構成方程式を用いて粘弾性特性を取り入れたモデル化[1]や、従来静的な平衡構造に主として適用されてきた自己無撞着場理論を動的な問題に拡張する試み[2-5]などがある。

このようなシミュレーション・スキームを適用すべき具体的な事例としては、高分子の粘弾性特性の説明だけでなく、本特定領域の他の実験および理論研究者の研究対象である高分子の構造相転移や反応性高分子、液晶高分子のゲル化など多種多様な現象などが考えられ、多様な現象を理解するための理論的な枠組みを与えることができると期待される。

【結果と考察】

自己無撞着場理論は、鎖の枝分かれ構造やブロック構造を考慮に入れて配位エントロピーを正確に計算することで、高分子濃厚系の相分離構造を定量的に評価・再現することのできる理論的な枠組みであり、高分子材料の設計において有力な手法の一つになっている。この理論の動的な拡張として、自由エネルギーの評価の際には局所平衡を仮定し(すなわち鎖の配位は、与えられた相分離構造の下で常に平衡になっていると仮定)、高分子セグメント濃度場が拡散によって時間発展するモデルを導入した。この動的自己無撞着場理論を用いて、ブロック共重合体のミクロ相分離構造の構造相転移の動力学をシミュレートした[2-4](JCII 本田隆氏およびランカシャー中央大の Zvelindovsky 氏、Ly 氏との共同研究)。

ジブロック共重合体のジャイロイド構造を始状態として、ずり流動および電場を掛けることでシリンダ構造への転移を誘起し、その転移の動的経路を議論した。電場を印可した場合[4]には、一軸的な変形の力が加わることで温度変化による転移の場合に予想されているものと同様の5点分岐を伴う中間構造が観測され、転移は2次転移的な挙動を示したが、ずり流動の場合[2]には回転を伴う変形になるため、そのような中間構造は観測されず、ジャイロイド相とシリンダ相が共存する1次転移的な様相を呈した。

【結論】

高速流動下あるいは大変形下での高分子混合系のマクロな粘弾性特性をシミュレートするためには、上記のような局所平衡に基づく動的自己無撞着場理論が取り扱うことのできる界面構造に由来する粘弾性だけでは不十分であり、鎖の絡み合いによる大変形を取り扱うことが重要である。このようなモデルとして、レプテーション理論と動的自己無撞着場理論を組み合わせたモデルを提案している[5] (都立大 岡部氏およびマンチェスター大 Yuan 氏との共同研究)。このモデルの動力学部分は、イタリアの Marrucci らが提案する高分子濃厚系の粘弾性モデルと等価であることが示されており[6]、最新の粘弾性理論に基づく高分子不均一系のシミュレーション手法を確立することができると期待される。

【参考文献】

- (1) L.Jupp, T.Kawakatsu and X.-F.Yuan; "Modeling Shear-Induced Phase Transitions of Binary Polymer Mixtures", *J. Chem. Phys.*, **119** (No.12) (2003) 6361-6372.
- (2) T.Honda and T.Kawakatsu; "Epitaxial Transition from Gyroid to Cylinder in a Diblock Copolymer Melt", *Macromolecules*, **39** (No.6), (2006), 2340-2349.
- (3) T.Honda and T.Kawakatsu; "Hybrid Dynamic Density Functional Theory for Polymer Melts and Blends"; *Macromolecules*, submitted.
- (4) D.Q.Ly, T.Honda, T.Kawakatsu, and A.V.Zvelindovsky; "Kinetic pathway of Gyroid-to-Cylinder transition in diblock copolymer melt unde electric field"; *Macromolecules*, submitted.
- (5) T.Shima, H.Kuni, Y.Okabe, M.Do, X.-F.Yuan, and T.Kawakatsu; "Self-Consistent Field Theory of Inhomogeneous Dense Polymer Systems", *Macromolecules*, **36** (No.24) (2003) 9199-9204.
- (6) T.Kawakatsu and X.F.Yuan; unpublished work.