

空間不均一を伴う高分子系のミクロからマクロにわたる動力学理論

東北大院理・教授 川勝年洋

高分子に代表されるソフトマター系の空間的な不均一構造とその動力学を、粗視化モデルを用いて解析する。具体的な研究対象としては、ブロック共重合体のミクロ相分離構造の構造相転移のダイナミクス、ゲルや高分子濃厚系のレオロジー、ラメラ膜とゲスト粒子系の構造転移などを、メソスケールのモデルを用いて解析した。これらのモデル化において重要となる点は、マクロな濃度場の自由度に加えて、よりミクロなレベルでの自由度として高分子鎖の配位の統計とその緩和のダイナミクスを取り入れる点にある。

1. ブロック共重合体の構造相転移の動力学

1.1 外場によるジャイロイド相の構造相転移 (with D.Q.Ly, A.V.Zvelindovsky, 本田隆)

ブロック共重合体は、様々なメソスケールの相分離構造を示すことが知られている。その中でも、ジャイロイド構造は、2つの互いに入り組んだネットワーク状のドメイン構造を有する複雑な相であり、その生成過程や動力学に関しては、いまだ不明の点も多い。我々は、高分子の配位の自由度を取り入れながら相分離の動力学を計算することのできる動的自己無撞着場理論の開発を進めてきた[1,2]。ジャイロイド相に外部電場を印可するシミュレーションを行うことにより、ジャイロイド相からシリンダ相への相転移の動的経路を調べた[3]。ずり流動による同様の相転移を調べた以前の仕事[4]と比較することで、ずり流動印可と電場印可の場合では全く異なる運動経路をたどって転移が生じることが示された。特に、電場を印可した場合には、温度変化による構造相転移の際に理論的に予想されていた5点分岐の中間構造が生成されることが確認され、またこの中間構造は中性子散乱によって確認されている未解明の準安定構造の1つに対応していることが示された。

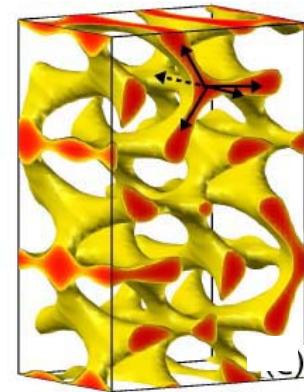


図1 電場によるジャイロイド構造からシリンダ構造への転移の際に現れる準安定な中間構造。

1.2 高精度・高速な粗視化モデルの開発 (with 本田隆)

動的自己無撞着場理論では、高分子鎖の配位のエントロピーを計算に取り入れているため、高い計算精度で相分離構造の安定性を評価することが可能だが、計算コストが高いという難点がある。この難点を克服するために、我々は自己無撞着場理論と、より粗視化の程度の高い Ginzburg-Landau 理論とを組み合わせることで、高速かつ高精度の計算手法を開発した[2,5]。この手法をシリンダ構造の生成過程に適用することで、従来の動的自己無撞着場理論に比べて数倍～10倍程度の高速で、自己無撞着場理論と同じ動的経路を追跡することが示された[5]。

1.3 マルチブロック共重合体のマイクロ相分離構造の予測理論および重合反応に伴うモルフォロジー変化の動力学(with 飯田優羽、原研・橋本グループ)

マルチブロック共重合体は複数のセグメントが連鎖構造を取った高分子であるため、非常に多数の分子内自由度を持っている。このセグメント配置の自由度を生かして、望みのマイクロ相分離構造を安定構造にもつブロック共重合体を探索する手法を開発した[6]。相分離構造を記述する自由エネルギーのモデルとしては、Ginzburg-Landau 自由エネルギーの展開係数を乱雑位相近似から求めたものを使用した。テスト計算として、与えられた非対称ラメラ構造に対応する高分子として非対称ブロック共重合体が定まることが示された。また、同種の自由エネルギーモデルを用いて、重合反応の進行に伴うブロック比の変化が引き起こすマイクロ相分離構造のドメインモルフォロジーについてもシミュレーションを行っている。

2. 高分子濃厚系および不均質ゲルの粘弾性特性

2.1 側鎖を持つ高分子濃厚系の粘弾性特性 (with 渡辺龍也)

スリップリンク描像に基づく高分子濃厚系の粘弾性シミュレーション手法は、Murucci、滝本、増渕らによって開発されているが、我々はこのスキームに側鎖の効果を取り入れ、主鎖に沿った側鎖の分布の違いによる粘弾性特性の変化をシミュレーションで調べた。

2.2 不均一ゲルの粘弾性特性 (with 柴田剛志、古川英光)

不均質構造をもつゲルネットワークの長時間の緩和と粘弾性特性を調べるためには、ゲルネットワークのもつ架橋構造の不均質性をモデルに取り入れつつ、できる限りの粗視化を行うことが重要である。我々は、ゲルを構成する鎖のマイクロなバネビーズモデルから出発して、自由度を消去することで粗視化モデルを導出した。

3. ラメラ膜とゲルと粒子の混合系の構造形成 (with 鈴木裕明)

界面活性剤のつくる膨潤ラメラ膜構造に高分子やコロイドを添加した系の中性子散乱実験および統計力学理論が今井、Rigoure らによってなされている。我々は、ゲスト粒子としてコロイドと高分子を統一的に扱った理論を提案し、ゲスト粒子の重心の並進自由度の重要性を指摘し、さらにモンテカルロシミュレーションで理論の正当性を検証した。

<参考文献>

- 1) T.Shima, H.Kuni, Y.Okabe, M.Doi, X.F.Yuan and T.Kawakatsu, *Macromolecules*, **36**, 9199-9204 (2003).
- 2) T.Honda and T.Kawakatsu, in "*Nanostructured Soft Matter: Experiments, Theory and Perspectives*", A. Zvelindovsky, ed., (Springer-Verlag), in press.
- 3) D.Q.Ly, T.Honda, T.Kawakatsu, and A.Zvelindovsky, *Macromolecules*, in press.
- 4) T.Honda and T.Kawakatsu, *Macromolecules*, **39**, 2340-2349 (2006).
- 5) T.Honda and T.Kawakatsu, *Macromolecules*, **40**, 1227-1237 (2007).
- 6) Y.Iida and T.Kawakatsu, in preparation.