

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

東北大学大学院理学研究科・教授 川勝 年洋

高分子濃厚系の相分離現象と粘弾性挙動を対象とした粗視化モデルの構築し、シミュレーションによりその物性を予測する手法を開発した。具体的な研究対象としては、空間的に拘束されたブロック共重合体のミクロ相分離構造の相転移の動力学、化学反応とミクロ相分離がカップルする系の反応の動力学、絡み合い高分子のシアバンド構造の形成の理論、紐状ミセルの絡み合い動力学の粗視化分子モデルなどである。これらの問題を自己無撞着場理論 (SCF 理論)、ギンツブルグ - ランダウ理論 (GL 理論)、散逸粒子動力学 (DPD) およびマクロな構成方程式に立脚する流体モデルなど、複数の階層からのアプローチを試みた。

1. 薄膜中に拘束されたブロック共重合体の構造相転移の動力学 (with D.Q.Ly, A.V.Zvelindovsky (Univ. Central Lancashire), 本田隆(日本ゼオン))

SCF 理論は、高分子の分子構造の情報を取り入れながらマクロ/メソスケールの構造形成を議論することのできる粗視化理論である。我々は、従来の静的な SCF 理論の動的拡張を行っている。今回は、ブロック共重合体の超薄膜において形成される穴あきラメラ (HPL) 構造の安定性および外部電場による構造変化の動力学を動的 SCF 理論を用いて解析した[1,2]。まず、静的 SCF 理論を用いて、ミクロ相分離構造の周期と同程度の間隔をもつ 2 つの平行平板間に閉じ込められたジブロック共重合体およびトリブロック共重合体をシミュレートし、HPL 構造が安定に生成できることを確認した。次に、この構造に対して、薄膜に平行方向および垂直方向に電場を印加することで構造相転移を誘起させた。転移が生じるまでの誘導時間と外部電場の強さの間には臨界現象と同様のべき的な関係が見られること、ブロック共重合体の分子構造 (ジブロックかあるいはトリブロック化) および壁面との相互作用の強さによって、HPL 構造の安定性に違いがあることなどが解明された[1,2]。

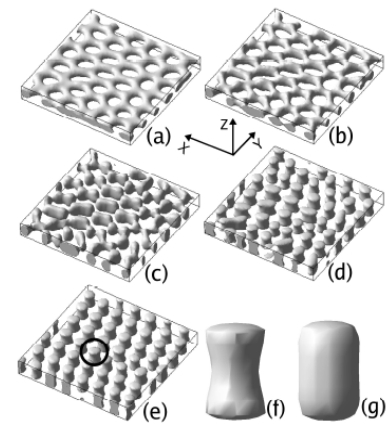


図 1 : (a)-(e)穴あきラメラ構造に電場を印加したときの構造変化。(f)(g) 生成されたシリンドラ構造 (参考文献 3)。

2. 重合反応を伴うミクロ相分離系の動力学 (with 飯田優羽、原研・橋本グループ)

ブロック共重合体とモノマーの混合系において重合反応が進行する場合、ブロック比や混合組成などの条件が時々刻々と変化することでミクロ相分離構造の変化が生じ、その結果重合反応へのフィードバックが生じる。このようなミクロ相分離構造の形成・構造変化と重合反応がカップルした系の構造形成の動力学シミュレーションを実行した。研究対象の系は、B-モノマー中でA-Bブロック共重合体のB-ブロックの末端でRAFT重合により重合が進行する系である。使用したモデルは、ブロック共重合体のミクロ相分離構造を予測・設計するために導入した自由エネルギーモデル (GL展開の2次の項にブロック共重合体の分子構造の効果を取り入れたモデル) であり[3]、反応末端の空間分布を正確に反映して重合反応を計算している。

図2は、反応開始後のモノマー消費率の時間変化を、空間的に均一な系(上側データ)と濃度変化を許した系(下側データ)で比較したものであり、両者の比と合わせて表示している。時刻 $t=250$ 付近でミクロ相分離が生じ、重合末端とモノマーが局在することで重合反応が促進されることがわかる[3]。

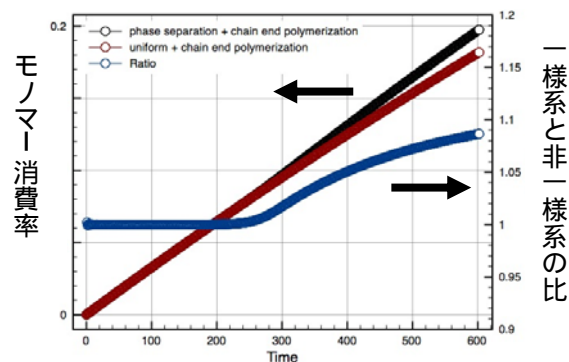


図2: 重合反応に伴うモノマー消費率の時間変化(参考文献3)。

3. 絡み合い高分子系のシアバンド構造形成の理論(with 佐藤勝彦)

高分子濃厚系においては、絡み合いによる粘弾性特性の結果、シアバンドのような空間不均一構造が形成される場合がある。このシアバンドを粘弾性流体の理論を用いて記述するモデルにおいて、熱力学的な相転移の記述と同様の変分原理が成立するかどうかは長い間にわたって議論されてきた問題である。本研究では、拡散項付き Johnson-Segalman 構成方程式

$$(\partial_t + \nu \cdot \nabla) \Sigma = a(D \cdot \Sigma + \Sigma \cdot D) + (\Omega \cdot \Sigma - \Sigma \cdot \Omega) + 2GD - \frac{\Sigma}{\tau} - D_0 \nabla^2 D$$

を用いて、シアバンドの定式化を行った。ここで、 D および Ω は速度勾配テンソルの対称および反対称成分であり、 Σ は発生する応力、 ν, a, G, τ, D_0 などは物質定数である。我々は、この構成方程式に対して、単純ずり変形下での1次元的な流動に関して、中心多様体理論を基礎とした縮約理論を展開した。この結果、少なくともシアバンドの臨界点近傍では、熱力学同様の自由エネルギーを用いた描像でシアバンドが記述できることが示せた[4]。

4. 紐状ミセル系の絡み合い動力学(with 戸田昌利)

紐状ミセル系は準希薄高分子系と類似の絡み合いを持っているが、絡み合いに一定の寿命があるという点で高分子系とは異なった振る舞いを示すことが知られている。紐状ミセルの粘弾性挙動をモデル化するために、四方らのPhantom Crossing Modelの特徴を取り入れたDPDモデルを用いて、単純ずり流動下の系の非平衡分子動力学シミュレーションを行った[5]。ミセル間のポテンシャルに特に工夫をしない系ではshear thinningが見られたが、一方でミセル間での架橋点形成、及び消滅の際に抵抗が生じるようなポテンシャルを設定すると(phantom crossing polymer)、ずり速度とともにずり粘度が一時的に増加する shear thickeningが見られた。これはある特定の条件下(重なり濃度付近等)の紐状ミセル系でも実際に見られる現象である。



図3: 紐状ミセル系のDPDシミュレーション(参考文献5)。

<参考文献>

- 1) D.Q. Ly, T. Honda, T. Kawakatsu, and A.V. Zvelindovsky, *Macromolecules*, submitted.
- 2) D.Q. Ly, T. Honda, T. Kawakatsu, and A.V. Zvelindovsky, in preparation.
- 3) Y.Iida, T.Kawakatsu, *et al.*, in preparation.
- 4) K.Sato, X.F.Yuan and T.Kawakatsu, presentation at Meso-scale Dynamics on Interface 2008 and a manuscript in preparation.
- 5) M.Toda and T.Kawakatsu, presentation at Meso-scale Dynamics on Interface 2008.