

空間不均一を伴う高分子系のマイ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

高分子多成分系における相分離構造の出現や、高分子濃厚系に外的変形が加わったときの分子内自由度（鎖の配位）の変形と緩和がもたらす複雑な粘弾性特性など、高分子系は複雑かつ多彩な動的現象の宝庫である。ところが、その構造と動力学の複雑性のために、これらの現象を完全に記述できる理論的な方法論は未だ確立されていない。本研究においては、ブロック共重合体や高分子ブレンド等の構造形成と動的特性をメソスケールの構造に特化してモデル化し、理論とシミュレーションを用いて解析した。

1. トリブロック共重合体薄膜の構造形成 (with D.Q.Ly, A.V.Zvelindovsky (Univ. Central Lancashire), 本田隆(日本ゼオン))

昨年度（2007 年度）は、薄膜中に拘束された A-B 型のジブロック共重合体の構造形成と、電場下での構造相転移の動力学を詳細に解析した [論文 1]。ジブロック共重合体の場合、2つのブロックを構成するセグメントと薄膜壁面との間の相互作用が一般に非対称になることから、生成される相分離構造も非対称形状になってしまうが、A-B-A 型のトリブロック共重合体では、分子構造の対称性のために薄膜の構造もかえって対称性の高いものになり、薄膜というジオメトリーの持つ特性に絞った解析が可能となる。

我々は動的自己無撞着場理論を用いて、A-B-A トリブロック共重合体の薄膜を形成し、薄膜の厚みやセグメントと壁面の相互作用パラメータを系統的に変えることでマイクロ相分離構造の変化をしらべ、さらに外部電場を印可することで構造相転移の挙動を調べた。図 1 に示すのは、薄膜の膜厚および壁面との相互作用パラメータを変化させたときにみられる多様な相分離構造である。ジブロックに比べてトリブロックの方が構造の対称性が高く、相図全体がジブロックの相図を相互作用の強さに関してシフトした構造になっている。また、電場を掛けることによりジブロックの時にも見られた臨界現象的な振る舞いがトリブロックでもみられ、電場による構造相転移が臨界現象に関係するという予想がより現実的になった。

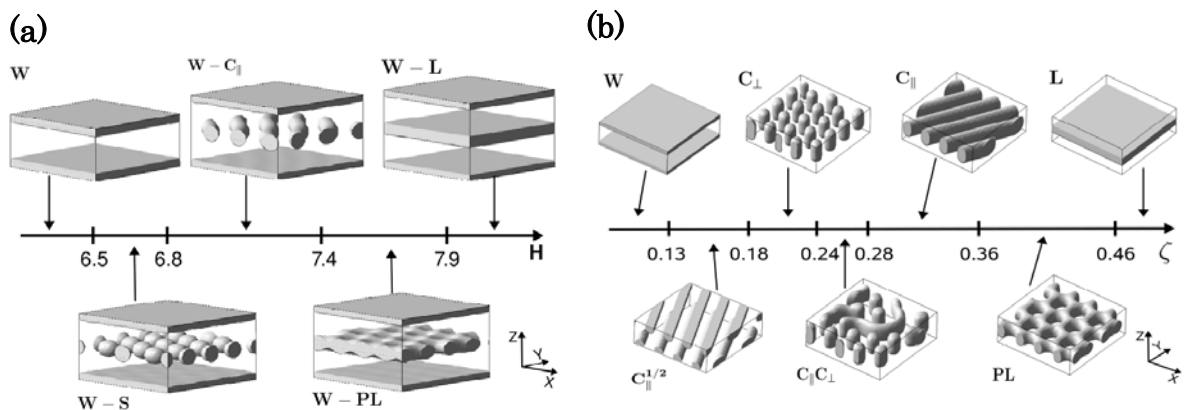


図 1 A-B-A トリブロック共重合体の薄膜構造。(a) 膜厚 H を変化させた場合と (b) 壁面との相互作用 ζ を変化させた場合のそれぞれの場合の相分離構造。

$\chi N = 27.0$ かつバルクでのマイクロ相分離の周期は $D = 5.0$ [論文 2]。

2. ブロック共重合体のマイクロ相分離に対する流体力学効果を取り入れた動的自己無撞着場理論 (with 本田隆(日本ゼオン))

従来の動的自己無撞着場理論では、流体効果を見逃したシミュレーションや解析が通常なされてきた。しかしながら相分離の充分後期過程においては流体効果は相分離の構造形成に大きな影響を与える。我々は動的自己無撞着場理論とナビエ-ストークス方程式を組み合わせることで、流体効果を動的自己無撞着場理論に取り入れた。ブロック共重合体の一様混合状態からのマイクロ相分離過程にこのモデルを適用したところ、球状、円筒状および層状の各構造については、流体効果のために長距離秩序を持った相分離構造が得られた。一方、ジャイロイドのような複雑なネットワーク構造を持つ系の場合には流体効果は顕著でなく、相分離構造における長距離秩序を達成することは出来なかった [論文3]。これは、複雑なネットワーク構造の場合、流動場の流線の方向が全てのドメインの界面の方向と平行になる事が出来ず、流動場が秩序だったドメイン構造を壊す部分が出来ることによって起因すると考えられる。

3. 粒子-連続場のハイブリッドによる高分子濃厚系のシミュレーション手法の開発 (with G.Milano (Univ. Salerno))

高分子のマイクロな化学的性質を取り入れつつメソスケールの相分離構造を計算するためには、バネ-ビーズモデルによる高分子の分子描像と濃度場のような連続体描像を組み合わせる、いわゆるハイブリッド描像が有効である。我々は、高分子濃厚系およびブロック共重合体メルトに対してこのようなハイブリッド描像によるモデルを構築しシミュレーションを行うことで、我々のモデル化の正当性を検証した [論文4]。次年度以降では、このモデルを用いてブロック共重合体の粘弾性特性や、分子構造が相分離構造に及ぼす影響を検証する。

4. その他

化学反応を伴うブロック共重合体系における相分離と化学反応の競合 [論文5] や、ブロック共重合体のマイクロ相分離の解析における3次元トモグラフィーによる実空間解析と自己無撞着場理論による数値計算を協調する方法論に関する論文 [論文6] が出版された。

出版論文

- 1) Dung Q.Ly, Takashi Honda, Toshihiro Kawakatsu, and Andrei Zvelindovsky, *Macromolecules*, **41** (2008) 4501-4505.
- 2) Dung Q.Ly, Takashi Honda, Toshihiro Kawakatsu, and Andrei Zvelindovsky, in preparation.
- 3) Takashi Honda and Toshihiro Kawakatsu, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 114904.
- 4) G.Milano and T.Kawakatsu, in preparation.
- 5) You Iida, Toshihiro Kawakatsu, Ryuhei Motokawa, Satoshi Koizumi, and Takeji Hashimoto, *Macromolecules*, **41** (2008) 9722-9726.
- 6) Hiroshi Morita, Toshihiro Kawakatsu, Masao Doi, Toshio Nishi, and Hiroshi Jinnai, *Macromolecules*, **41** (2008) 4845-4849.