

研究種目： 特定領域研究
研究期間： 2006 ~ 2010
課題番号： 18068002
研究課題名（和文）
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
研究課題名（英文）
Dynamical theories on inhomogeneous polymer systems ranging from
the microscopic to macroscopic scales
研究代表者
川勝 年洋 (KAWAKATSU TOSHIHIRO)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号： 20214596

研究分野： ソフトマターの統計物理学

科研費の分科・細目：

キーワード： ソフトマター、高分子、粘弾性、相分離、自己無撞着場理論、粗視化モデル

1. 研究計画の概要

非平衡ソフトマター系の代表的な例のひとつが高分子多相系である。この系の特徴は、相分離や動的の不安定性によって誘発される空間的な不均一構造を持つことにある。高分子多相系のマクロな流動特性を決める要因は、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の構造と運動も重要な要因である。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、その現象を理解するためには、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（SCF）理論および Ginzburg-Landau (GL) 理論）を中心に据え、鎖のマイ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や相分離構造のダイナミクスを予想するスキームを完成させることを目的として研究を行っている。

2. 研究の進捗状況

平成20年度までの研究で、動的 SCF 理論によるブロック共重合体のマイクロ相分離構造の外力による構造相転移現象や拘束された空間（超薄膜など）におけるマイクロ相分離の動力学、重合反応を伴う高分子系のマイクロ相分離現象の GL 理論、粘弾性流体のシアバンド構造の流体力学理論、ゲルネットワークの

非マルコフ的運動方程式を用いたモデル化、散逸粒子動力学 (DPD) 法を用いた紐状ミセルの粘弾性特性、膜の相分離と形態変化などの種々の現象を理論的に解明してきた。特に、ブロック共重合体のマイクロ相分離の動力学に関しては、動的 SCF 理論を用いた系統的なシミュレーションにより、3次元バルク状態における外力（流動場や電場）による構造変化の動力学や、薄膜中での構造変化の動力学を解明し、シミュレーション結果を散乱実験データと比較することで、従来確認されていなかった未知の中間構造の同定に成功した。

また、マルチスケールの方法論の重要な例として、動的 SCF 理論と流体力学方程式の結合、動的 SCF 理論と GL 理論の結合による定量的かつ高速な計算スキームの開発、SCF 理論と粒子モデルの結合による SCF 理論へのマイクロな分子構造の導入など種々の新しいモデル化と計算スキームの開発を行ってきた。

これらの研究成果は、当初予定されていたものよりも大きな広がりを持ったもので、非平衡ソフトマター分野に幅広く適用可能な方法論と概念が明らかにされつつあるといえる。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

動的自己無撞着場理論を中心として、高分子濃厚系の種々の粗視化モデルを融合したモデルの構築や、高分子粘弾性への応用が予定通り進展している。

4. 今後の研究の推進方策

平成 21 年度以降は、これまでに開発されてきた理論とシミュレーション手法をさらに発展させ、以下の具体的問題に対して理論解析とシミュレーションを実行する。いずれのテーマも基本的には SCF 理論あるいは GL 理論を応用したものである。

平成 21 年度

- ・ 動的自己無撞着場 (SCF) 理論の応用として、ブロック共重合体のスフェア相に電場あるいは流動場のような外場を印加した場合のシリンダ相への構造相転移を調べる。
- ・ 粘弾性の理論と動的 SCF 理論を結合した新しい理論的な枠組みを提案する。
- ・ SCF 理論と粒子モデルの結合によるモデル化をブロック共重合体に適用し、提案手法の正当性をチェックと計算精度や計算速度の評価を行う。
- ・ 界面活性剤膜と高分子の複合系における膜の形態形成を膜の曲げ弾性モデルを用いて解析する。

平成 22 年度

平成 21 年度実施の各テーマに関して大規模なシミュレーションを行い、定量的なデータを取得し、論文出版および国際会議で発表する。個々の技法を接続する一般的な方法を考察視、非平衡ソフトマター物理に対してできる限り広い概念のモデルとシミュレーション手法を提案する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Y. Ida, T. Kawakatsu, R. Motokawa, S. Koizumi, and T. Hashimoto; "Pattern Formation of Block Copolymers Undergoing Polymerization", *Macromolecules*, 41 (No.24) (2008) 9722-9726 (査読あり)
- ② T. Honda and T. Kawakatsu; "Hydrodynamic Effects on the Disorder to Order Transitions of Diblock Copolymer Melts", *J. Chem. Phys.*, 129 (No.11) (2008) 114904-1 - 114904-8. (査読あり)
- ③ H. Morita, T. Kawakatsu, M. Doi, T. Nishi, and H. Jinnai; "Three-dimensional Visualization of a Single Block Copolymer in Lamellar Nanodomains", *Macromolecules*, 41 (No.13), 4845-4849 (2008). (査読あり)
- ④ D.Q.Ly, T. Honda, T. Kawakatsu, and A.V. Zvelindovsky; "Kinetic Pathway of Gyroid-to-Cylinder Transition in Diblock Copolymer Melt under Electric Field",

Macromolecules, 40, (No.8) 2928-2935 (2007). (査読あり)

- ⑤ T. Honda and T. Kawakatsu; "Hybrid Dynamic Density Functional Theory for Polymer Melts and Blends", *Macromolecules*, 40, (No.4) 1227-1237 (2007). (査読あり)

[学会発表] (計 44 件)

- ① 6 November 2008, T. Kawakatsu; "Development of Dynamic Density Functional Theories of Multiphase Dense Polymeric Systems", IMA Annual Program Year Workshop: Development and Analysis of Multiscale Methods, Institute for Mathematics and its Applications (IMA), University of Minnesota, Minneapolis, U.S.A.
- ② 5 June 2008, Dung Q. Ly, T. Hondai, T. Kawakatsu, and A.V. Zvelindovsky; "Dynamics and rheology of phase transitions in polymer systems", International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, Shiran Kaikan, Kyoto, Japan.
- ③ 30 May 2008, D.Q. Ly, T. Honda, T. Kawakatsu, and A.V. Zvelindovsky; "Dynamic Self-Consistent Field Theory for Dense Polymer Systems under External Fields and Constraints", Workshop on Multiscale Modeling of Complex Fluids, Beijing, P.R. China.
- ④ 26 June 2007, T. Honda, D.Q. Ly, A.V. Zvelindovsky, and T. Kawakatsu; "Dynamical Simulations on Morphological Transitions of Block Copolymers", Mesoscale Modelling for Complex Fluids and Flows, Oxford, United Kingdom.
- ⑤ 11 December 2006, T. Kawakatsu; "Mesoscopic Modelling of Block Copolymers: Structural Phase Transition between Gyroid and Others", BSR (The British Society of Rheology) 2006 Annual Meeting "Dynamics of Biofluids and Biomaterials", Manchester, United Kingdom.

[図書] (計 1 件)

- ① T. Honda and T. Kawakatsu; "Computer simulations on nano-scale phenomena based on the dynamic density functional theory. Applications of SUSHI in OCTA system"; in "Nanostructured Soft Matter", A.V. Zvelindovsky, ed., (Springer-Verlag, Berlin, 2007) 461-493.