

平成21年 3月31日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2006 ～ 2008
 課題番号：18740235
 研究課題名（和文）高分子ブロック共重合体マイクロ相分離における構造欠陥の研究

研究課題名（英文）Defects in microphase separated diblock copolymers

研究代表者

野々村 真規子 (NONOMURA MAKIKO)
 広島大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：20333320

研究成果の概要：

高分子ブロック共重合体は BCC 球相、ラメラ相、ヘキサゴナルシリンダー相、ジャイロイド相等のさまざまな平衡構造を形成することで知られている。本研究では、モード展開や数値計算を用いて、新たに FCC 球相と Fddd 構造が安定構造であることを明らかにした。これらの構造を考慮に入れて相図を作成することも成功した。さらに、線形流体力学効果を考慮にいたした運動方程式の動的特性(拡散係数、音速、音響減衰等)を Phase Field Crystal モデルを用いて検証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,400,000	0	1,400,000
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	300,000	3,700,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：高分子、相分離

1. 研究開始当初の背景

高分子ジブロック共重合体メゾフェイズの安定性解析やシミュレーションは、古くから盛んに行われているのに対して、形態転移に関する研究は比較的新しい。実験では、欠陥から新しいドメインが成長して進む形態転移の研究が精力的に行われてきた。理論的な研究としては、欠陥を含まない理想化され

た構造に関する研究がほとんどである。一方、欠陥そのものについてはいくつかの研究があるが、ラメラ構造のグレイン境界に関するものが大半を占め、他の構造についての研究や異なる2つのドメイン境界に関する研究は非常に少なかった。そこで、マイクロ相分離構造の安定性とあわせて、構造欠陥にアプローチできる理論的枠組み作りに取り組むこ

とを考えた。

2. 研究の目的

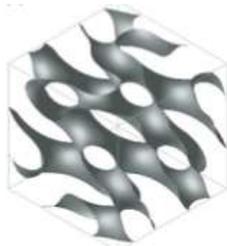
高分子マイクロ相分離構造間の転移過程でみられている様々な構造の安定性を調べ、さらに流体式学まで考慮にいたれた時間発展方程式を考えて、その動的挙動を研究する。

3. 研究の方法

構造の安定性では、マイクロ相分離構造を記述する自由エネルギーを用いた。モード展開を行って、構造の安定性を調べた。モード展開で用いるモードは、これまでの転移過程の研究で得られている構造や、3次元数値計算で得られた構造のものを用いた。また、構造欠陥のエネルギーや核形成的に広がる構造転移の進行速度などを3次元数値計算により調べた。さらに流体効果を考慮にいたれた運動方程式を、Poisson bracket formalism を用いて構築し、その動的挙動を Phase Field Crystal models を用いて検証した。

4. 研究成果

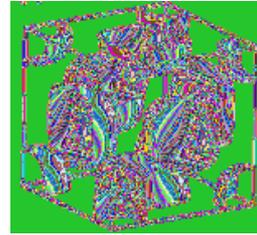
(1) Fddd 構造の安定性：これまで、高分子ブロック共重合体の構造間の転移を温度変化によって引き起こし、その過程でどのようなことが起こるか調べてきた。その研究から、ジャイロイドからラメラなどのいくつかの転移の過程で、Fddd の対称性をもつネットワーク構造 (Fddd 相と呼ぶ) が中間構造として形成されることがわかっていた。高次のモードを考慮してエネルギーを計算することで、Fddd 構造もブロック共重合体の平衡構造の一つであることを明らかにした。これは、ブロック共重合体の研究分野全体においても非常に重要な結果といえる。



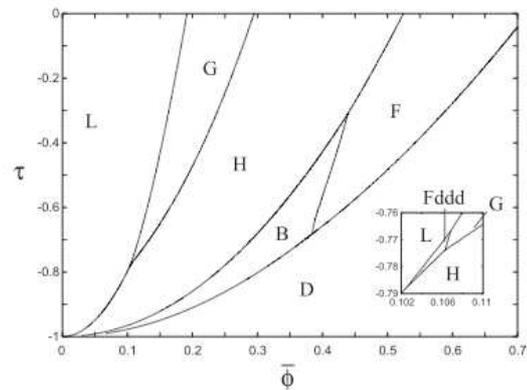
Fddd 構造

(2) fcc 構造の安定性：以前の線形安定性解析で fcc 構造は線形不安定であると結論付けていた。しかしながら、さらに詳しく線形安定性解析することで、fcc 構造が安定になることを明らかにすることができた。他にも、数値シミュレーションにより、fcc 構造が最安定になる領域を相図上に示し、シミュレ-

ションボックスのサイズを時々刻々変化させることで fcc と bcc 構造間の転移のキネティクスを調べるなど fcc 構造に関係した様々な研究を行った。シミュレーション結果から、転移の途中では穴あきラメラ構造をとることがわかっている。



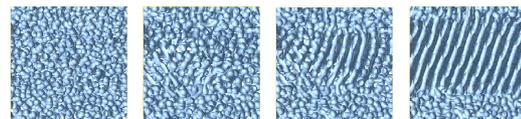
FCC 構造



相図

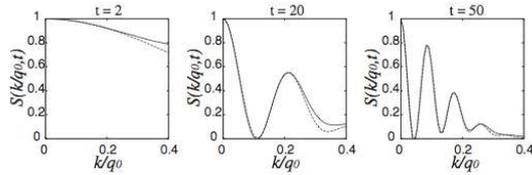
(3) ジャイロイド構造の欠陥のエネルギーの見積もり：構造欠陥の一つであるねじれたグレインバウンダリーのエネルギーを、ジャイロイド構造を初期値としたシミュレーションにより見積もった。

(4) 無秩序相からの bcc 球構造やヘキサゴナルリシンダー構造への転移：無秩序相から bcc 構造への転移の途中で、無秩序に球がならんだ構造が形成されることを数値シミュレーションで確認し、bcc 構造が核形成する速度などを見積もった。

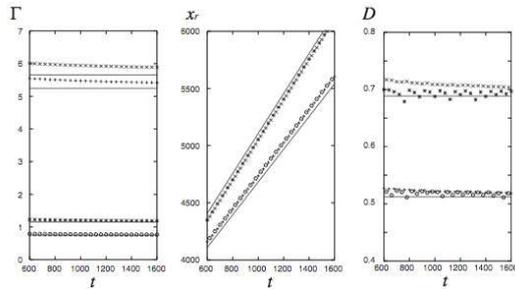


無秩序球構造からシリンダー構造への転移

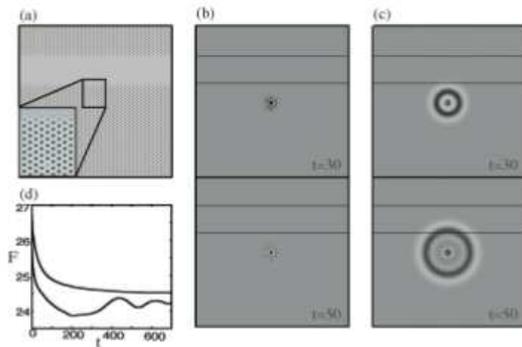
(5) 流体効果を取り入れた新しい時間発展方程式：線形流体力学効果を取り入れた運動方程式を Poisson bracket formalism から導出し、phase field crystal model を用いて、その有効性を検証した。数値計算と解析計算を行い、相関関数とともに、拡散係数や音響減衰、音速などを見積もった。



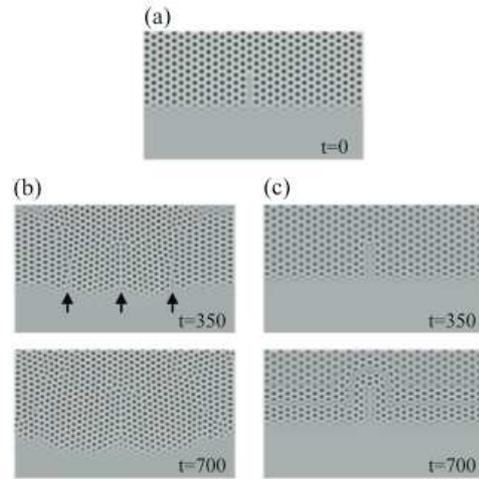
相関関数



左から音響減衰、波の位置、拡散係数



数値計算：バウンダリーでの波の伝搬



数値計算：クラックの伝搬

(6) fcc 構造での粘弾性：線形粘弾性の範囲で、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' を解析的に求めた。さらに、振幅方程式による数値計算でも弾性率を見積もった。同じ球構造である bcc 構造との違いを検討した。

5. 主な発表論文等

(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 4 件)

- ① S. Majaniemi, M. Nonomura and Martin Grant, "First-principles and Phenomenological Theories of Hydrodynamics of Solids", 査読有り, Eur. Phys. J. B 66, (2008) 329-335.
- ② M. Nonomura, "Stability of fcc structure in block copolymer system", 査読有り, J. Phys.: Condens. Matter 20, (2008) 465104.
- ③ M. Sueda, A. Katsuki, M. Nonomura, R. Kobayashi and Y. Tanimoto, "Effects of High Magnetic Field on Water Surface Phenomena", 査読有り, J. Phys. Chem. C, 111, (2007) 14389-14393.
- ④ K. Yamada, M. Nonomura and T. Ohta, "Fddd structure in AB-type diblock copolymers", 査読有り, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006), L421-L427.

[学会発表] (計 3 件)

① 野々村真規子

“高分子共重合体の FCC 構造”, 高分子討論会 2008 年 9 月 25 日 大阪.

② 野々村真規子

“ブロック共重合体の無秩序球構造からの構造間転移”, 高分子討論会 2007 年 9 月 20 日(木) 名古屋.

③ 野々村真規子, 山田耕太郎, 太田隆夫

“高分子メソスケール構造の形成と転移キネティクス”, 第 55 回高分子討論会, 2006 年 9 月 21 日 富山.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野々村 真規子 (NONOMURA MAKIKO)
広島大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 20333320

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者