

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350113

研究課題名(和文) 高分子の流動下での緩和

研究課題名(英文) Relaxation of entangled polymers under fast flow

研究代表者

増淵 雄一 (MASUBUCHI, Yuichi)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：40291281

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000 円、(間接経費) 4,620,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究は流動下での高分子の緩和を明らかにすることを目的とした。ポリイソブレンに対する流動下での粘弾性緩和/誘電緩和実験では、均一なせん断流動場の元で誘電緩和が加速されないことを示した。この結果を説明するため異方性で流動速度に依存して低下する摩擦を考えた。この摩擦の低下は伸長流動後の応力緩和から確認され、また摩擦を考慮した分子モデルは高速流動下での粘弾性をよく説明した。

研究成果の概要(英文)：In this study we focused on polymer dynamics under fast flow. We performed viscoelastic and dielectric measurements under fast flow. By particle tracking velocimetry, we confirmed that the dielectric relaxation is not accelerated under fast uniform shear field. To explain this result, we constructed a semi-phenomenological dumbbell model with non-isotropic, flow-rate dependent friction constant for polymer. The flow-rate dependence of the friction was extracted from experimental data for stress relaxation after cessation of fast elongational flows. We implemented the flow-rate dependent friction into a molecular model that is able to semi-quantitatively predict viscoelasticity of polymers under fast flows.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子 レオロジー 誘電緩和 シミュレーション ダイナミクス モデリング

1. 研究開始当初の背景

高分子液体は、工学的な利用条件下では、ほとんど高速な流動下にあるため、そこでの挙動を分子論的に理解することが重要である。ある高分子の平衡状態近傍での緩和時間 (τ_e) に対し、その逆数よりも大きなひずみ速度 ($d\gamma/dt$) による変形が系に加えられたとき (つまり $\tau_e \times d\gamma/dt$ のとき)、その高分子は高速な流動条件下にあるとされる。

高速流動下での高分子の挙動は明らかではない。粘弾性を定量予測する理論はあり、そこでは分子の緩和が流動で加速するものと考えられている。Marrucci (*J. Non-Newtonian Fluid Mech* 1996 62 279) は、流動によって (分子間の距離が離れることにより) 分子間のからみあいが増加し、そのことが分子運動を加速すると考える、流動束縛解放 (CCR) 理論を提案した。CCR 理論はレオロジーをよく再現することから、以降の分子理論で標準的に取り入れられている。この CCR 理論のように分子運動が加速するならば、高速流動条件下では種々の緩和関数で運動の加速が観察されるはずである。実際 Liら (*Macromolecules* 2010 43 5904) はポリブタジエン溶液に対して定常せん断流動下での平行重ねあわせ測定で粘弾性緩和関数を取得し、その緩和時間が (CCR 理論の予測に従って) せん断速度を上げると短くなることを報告している。ところが他の測定量によれば分子の緩和は流動下でも加速されない。本研究の共同研究者である渡辺と松宮は (*Macromolecules* 2002 35 8802), ポリイソプレンに対して定常せん断流動下で誘電緩和を測定し、高分子の末端間ベクトルの揺らぎの緩和は高速流動条件下でも平衡状態と変わらないことを見出している。この結果は CCR 理論と矛盾し、CCR 理論に基づく分子理論では説明できない。

我々は高分子の運動を高速計算する多体スリップリンクモデルを開発し、流動下のレオロジーの定量予測に成功しているが、分子の形態緩和に関する測定量は説明できていない。我々のモデルは多体の分子運動を扱うので、CCR 理論が自然に取り入れられている。これまでに平衡状態および高速流動条件下でのレオロジーを定量的に再現できることを示してきた。ところが、上述の誘電緩和および形態緩和は説明できない (Masubuchi Y et al, *J Soc Rheo Jpn* 2004 32 197; Masubuchi et al *J. Chem. Phys* 2009 131 114906)。応力光学則により (高分子の局所配向でレオロジーが記述されるので)、レオロジーを再現できるのであれば分子運動をある程度記述できるものと考えられたが、この結果から現状のモデルが破綻していることは明らかで、新たなモデルが必要となっている。

2. 研究の目的

上述した背景に基づき、本研究は高速流動下での高分子の緩和を明らかにすることを

目的として行われた。より具体的には、1) ポリイソプレン (以下 PI) に対する流動下での粘弾性緩和/誘電緩和実験、2) 粗視化分子モデルの開発と検討、により、流動下での高分子の運動を分子レベルで解明することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では 1) ポリイソプレンに対する流動下での粘弾性緩和/誘電緩和実験、2) 新規粗視化モデルの開発を行った。上記 1) においては、流動下での粘弾性および誘電測定を行った。また流動場の均一性を確認するために particle tracking velocimetry (微粒子を分散させて速度場を直接観察する) もあわせて行った。上記 2) においては、実験を説明する半現象論的なダンベルモデルをまず開発した。次にプリミティブチェーンネットワークモデルを拡張し、スリップスプリングモデルの 3次元拡張 (Rouse 鎖をスリップするバネで接続したモデル) も新規に開発した。

4. 研究成果

(1) PI に対する流動下での粘弾性緩和/誘電緩和実験

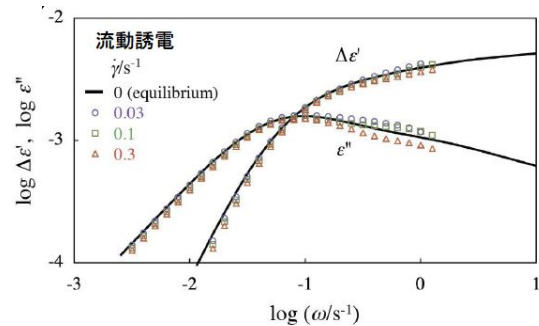


図1 PI 溶液の流動誘電緩和

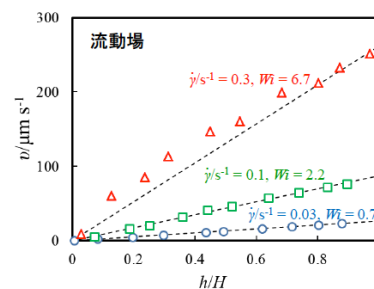


図2 図1と同じ条件下での流動速度場

図1に直鎖 PI (分子量 1440k, Mw/Mn=1.12) の 5%オリゴブタジエン溶液の流動誘電緩和を示す。流動速度を $0.3s^{-1}$ まで上げて緩和が変化していない。この流動速度は PI の誘電緩和周波数 (" のピーク周波数) よりも高く、高速流動域である。このときの流動場を見ると、実験誤差の範囲内で均一なせん断場となっている。すなわち、流動誘電緩和の非加速性は均一なせん断場で置けていること

がはじめて明らかとなった。この結果は論文リストの論文として出版した。

(2) 粗視化分子モデルの開発と検討

上記1の誘電緩和の非加速性を説明するため、種々の分子モデルを検討した。

論文リストの論文では、分子摩擦の異方性を仮定した半現象論的なモデルを検討した。このモデルでは高分子を単純なダンベルモデルで表し、ダンベルの両端の摩擦係数が速度勾配方向とせん断方向で異方的であると仮定する。さらに、せん断方向においてはせん断速度の増加により摩擦が減少するものと仮定する。このようなモデルでは、高速せん断場の元で粘度が減少しながらも誘電緩和は加速せず、実験結果を定性的に説明する。

我々は摩擦係数の減少をより直接検討するため、一軸伸長後の応力緩和に注目した。論文では、そのような文献データを解析することによって、摩擦係数が分子の配向と伸長により減少することを世界で初めて示した。分子動力学シミュレーションでも同様の摩擦の低下を確認した(論文)。結果を図3に示す。ポリスチレン(PS)のメルトについて計測したところ、分子量によらず普遍的な挙動となることがわかった。

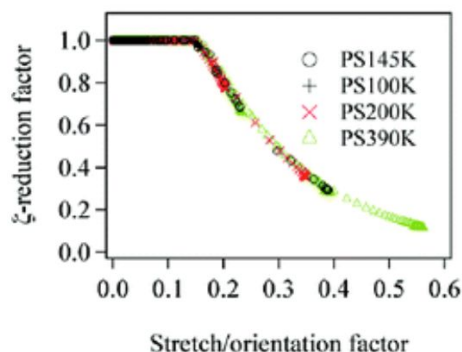


図3 分子摩擦の伸長/配向に対する減少

論文では更にこの結果を独自の分子モデルであるプリミティブチェーンネットワークモデルに導入して種々の実験結果を検討し、一軸伸長粘度やせん断粘度などを定量的に再現することを確認した。

上記の摩擦係数の低下や摩擦の異方性は、高分子の局所的な配向や伸長で誘起されていると考えられる。そのような局所的な運動を効率よく捉えるため、図4に示すあたらしいモデル(3次元スリップスプリングモデル)の開発を行った(論文および)。このモデルは少ない計算不可で従来の粗視化分子動力学シミュレーションと同等の分子運動を実現する。今後このモデルによる摩擦低下機構の解明が期待できる。

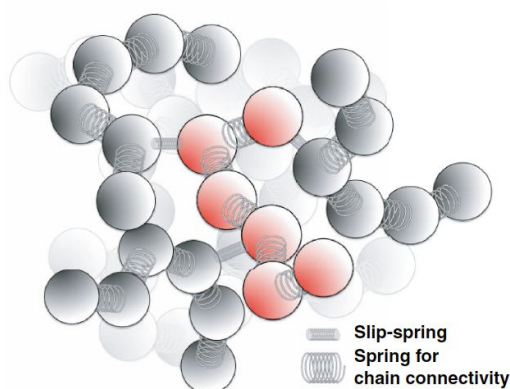


図4 3次元スリップスプリングモデル

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13件)

K. Horio, T. Uneyama, Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, and H. Watanabe, "Rheo-Dielectric Responses of Entangled cis-Polyisoprene under Uniform Steady Shear and LAOS", *Macromolecules*, 47 (1), 246-255 (2014) DOI: 10.1021/ma402100t 査読有

M. Langeloth, Y. Masubuchi, M. C. Böhm, and F. Müller-Plathe, "Recovering the reptation dynamics of polymer melts in dissipative particle dynamics simulations via slip-springs", *J. Chem. Phys.*, 138, [104907]1-8 (2013) DOI: 10.1063/1.4794156 査読有

Y. Masubuchi, T. Yaoita, Y. Matsumiya, H. Watanabe, G. Ianniruberto and G. Marrucci, "Stretch/orientation induced acceleration in stress relaxation in coarse-grained molecular dynamics simulations", *Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Jpn.)* 41(1), 35-37 (2013) DOI: 10.1678/rheology.41.35 査読有

T. Uneyama and Y. Masubuchi, "Multi-chain slip-spring model for entangled polymer dynamics", *J. Chem. Phys.* 137 [154902-1]-[154902-13] (2012) DOI: 10.1063/1.4758320 査読有

T. Yaoita, T. Isaki, Y. Masubuchi, H. Watanabe, G. Ianniruberto and G. Marrucci, "Primitive Chain Network Simulation of Elongational Flows of Entangled Linear Chains: Stretch/Orientation-induced Reduction of Monomeric Friction", *Macromolecules*, 45, 2773 - 2782 (2012) DOI: 10.1021/ma202525v 査読有

T. Uneyama, K. Horio and H. Watanabe, "Anisotropic mobility model for polymers under shear and its linear response functions", *Phys. Rev. E* 83(6), 061802 (2011) DOI: 10.1103/PhysRevE.83.061802 査読有

〔学会発表〕(計 20 件)

Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, H. Watanabe, Q. Huang, H. K. Rasmussen, N. J. Alvarez, O. Hassager, "Stress relaxation of entangled polystyrene solution after constant-rate, uniaxial elongation", The Society of Rheology 85th Annual Meeting, Montreal, QC, Canada, October 14, 2013.

H. Watanabe, "Comparison of Dielectric and Viscoelastic Relaxation of cis-Polyisoprene: Some Details of Entanglement Dynamics", Telluride Workshop on Polymer Physics, 2013/6/18, Telluride, USA (Invited)

Y. Masubuchi, "Multi-chain Slip-spring Model for Entangled Polymer Dynamics", Dynamics of Architecturally Complex Polymers: Current and Future Trends, Dec 14, 2012, Leeds, UK (invited)

Y. Masubuchi, "Fast Molecular Simulation for Entangled Polymers", The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2012) and The 3rd International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structural Metallic and Inorganic Materials (AMDI-3), ロワジールホテル豊橋(豊橋) 2012年11月7日(invited)

Y. Masubuchi, "Prediction of Entangled Polymer Rheology by Primitive Chain Network Simulations", 2012年9月6日, 2012 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium - JTBPS '12, 北九州国際会議場(小倉)(invited)

Y. Masubuchi, H. Watanabe, G. Ianniruberto, and G. Marrucci, "Primitive Chain Network Simulations of Enlongational Flows of Entangled Linear Chains: Stretch/orientation induced reduction of segmental friction", 2012年8月9日, International Congress on Rheology 2012, Lisbon, Portugal

Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "NAPLES: a simulation code for molecular rheology", XII Convegno Nazionale della Societa Italiana di Rheologia, 2012年7月6日, Ustica, Italy (invited)

増淵雄一, "高分子ネットワークの粗視化シミュレーション", 高分子学会ポリマーフロンティア21(11-6), 2012年3月2日, 東工大蔵前会館(東京)(招待講演)

H. Watanabe, "Combining Dielectric Spectroscopy and Rheology to Study Polymer Dynamics", Dynacop Summer School, "Understanding polymer dynamics: state of the art and challenges", Capri, Italy, July 18th-26th 2011. (Invited)

〔その他〕

Web ページ

<http://rheology.minority.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増淵 雄一 (MASUBUCHI Yuichi)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号: 40291281

(2) 研究分担者

渡辺 宏 (WATANABE Hiroshi)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号: 90167164

松宮 由実 (MATSUMIYA Yumi)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号: 00378853

畝山 多加志 (UNEYAMA Takashi)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号: 10524720

(平成24年度より連携研究者)