

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540474

研究課題名(和文) 環動ゲルと紐状ミセルのネットワーク構造と粘弾性のシミュレーションによる研究

研究課題名(英文) Simulation study of the network structure and viscoelasticity of slide-ring gel and thread-like micelle

研究代表者

瀧本 淳一 (Takimoto, Jun-ichi)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50261714

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：環動ゲル(架橋点で高分子鎖が自分に沿ってスライドすることが出来る)のモデルを作成して非線形弾性を計算し、一軸伸長などの異方性の強い変形では滑車効果により化学ゲルの場合より応力が低下すること、分子鎖上に残る環状低分子の並進エントロピーの効果を取り入れると化学ゲルに近づくこと、などを明らかにした。

高分子溶融体においては、剛直鎖の方が柔軟鎖よりも絡みやすい(管が細い)ことが知られている。我々は、剛直鎖と柔軟鎖のブレンドにおける絡み合いを分子動力学シミュレーションと絡み合い抽出により調べ、ブレンド中では両者の管直径は一致することを示し、管直径に対するブレンド則を提案した。

研究成果の概要(英文)：A model of slid-ring gel (a gel in which polymer chains can slide along themselves at the cross links) is proposed and nonlinear elastic response is calculated. The results show that the stress is lower than that of chemical gels especially for anisotropic deformations (such as uniaxial elongation) due to the pulley effect. If the translational entropy of the ring molecules remaining on the polymer chains is taken into account, the stress approaches to that of chemical gel.

It is now well known that stiff polymers entangle more easily than flexible polymers, and have thinner tube diameter. We have studied blends of stiff and flexible chains by molecular dynamics and primitive path analysis, and found that the tube diameters of both types of chains are virtually identical in the blend. A blending rule for the tube diameter is proposed.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、生物物理・化学物理

キーワード：環動ゲル スリップリンク 非線形弾性 絡み合い 剛直性 ブレンド

1. 研究開始当初の背景

(1) 高分子液体のダイナミクス・レオロジーは、分子鎖構造の詳細に依らない普遍的な性質を示すことから、基礎科学の観点からも興味深く、広く研究されてきた。また高分子材料のレオロジーはその成形加工性に強く影響するため、レオロジーの支配要因を理解してコントロールすることは、実用上も重要である。

(2) この高分子レオロジーにおいて、分子鎖間の絡み合い相互作用が最も重要であることは、広く認識されてきた。絡み合い相互作用を記述するモデルとして土井・エドワーズによる管模型があり、さらにその発展として種々のスリップリンクモデルが提案されてきた。我々もその一つを提案している。

(3) スリップリンクモデルでは、絡み合いは2本の分子鎖間で生じると仮定し、その相互作用を「スリップリンク」で表現する。スリップリンクとは、図1のような仮想的な環であり、2本の分子鎖はこの環に拘束されるが、自分自身に沿った方向には運動可能で、どちらかの分子鎖の末端が環から抜けるとこのスリップリンクは消滅する。このようなスリップリンクを用いたモデルにより絡み合い高分子の運動が理解可能で、種々の線形・非線形レオロジーが良好に予言出来ることが、我々を含めた幾つかの研究グループにより示されてきた。

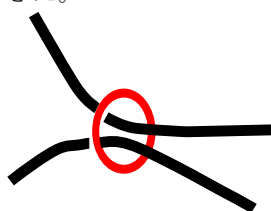


図1 スリップリンク

(4) しかしここで考えたスリップリンクはあくまでも仮想的なものであり、そもそも分子鎖間の絡み合いとはどのようなもので、分子鎖の性質（たとえば剛直性）とどのような関係にあるかも、良く理解されていなかった。分子動力学(MD)シミュレーションにより絡み合い高分子のミクロな構造を計算機中に再現することも行われていたが、複雑なミクロ構造から絡み合いの情報を得ることは出来ていなかった。これに対し分担者(Sathish)らは、MDシミュレーションの結果から絡み合いを「抽出」する手法を提案し、これにより分子鎖のミクロな性質と絡み合いの間の関係をMDシミュレーションにより定量的に調べる道が開かれた。

(5) 近年、伊藤耕三らのグループにより、環動ゲルと呼ばれる新しいゲルが開発された。従来の化学ゲルでは分子鎖間を化学結合により架橋していたのに対し、環動ゲルでは実際に図1のような環状の低分子を用いて2本の分子鎖を架橋する。各分子鎖は自分自身に沿った方向には環に拘束されずに運動出

来るため、スリップリンクを現実の材料で実現したものになっている。浦山健二らはこの環動ゲルの非線形弾性を調べ、neo-Hookeanモデルの予言と良好に一致することを見いだした。しかしこのモデルは化学ゲル（架橋点で分子鎖が滑ることが不可能）に対する最も簡単なモデルであり、なぜ環動ゲルがこのモデルで表されるのかは理解されていなかった。

2. 研究の目的

(1) 環動ゲルと絡み合い高分子（をスリップリンクでモデル化したもの）の違いは、後者では分子鎖末端が環（スリップリンク）をすり抜けることにより絡み合いを解放し、それにより流動可能な点にある。しかし、スリップリンクにおいてスライド運動（分子鎖が自分自身に沿った方向の運動のこと；滑車効果とも呼ばれる）が可能である、という点は共通しており、環動ゲルの理解、とくにスライド運動が不可能な化学ゲルとの違いの理解は、高分子レオロジーの理解にとっても重要である。また、環動ゲルは化学ゲルに比べ高伸長・高強度であるなどの良好な力学物性を示すので、その由来を知り発展させるためにも、スライド運動の効果を理解することが必要である。そこで、我々が以前提案した高分子液体に対するスリップリンクモデルを基に環動ゲルの極力簡単なモデルを構成し、それによりスライド運動（滑車効果）の力学物性への影響を明らかにすることを目的とする。

(2) 紐状ミセルとは、両親媒性分子が溶液中で自発的に長い紐状のミセル（超分子）を形成するもので、ミセル間の絡み合いにより高分子液体と似たレオロジーを示す。高分子液体との大きな違いは緩和スペクトルが単一の緩和時間を持つという点にある。この違いが、紐状ミセルでは絡み合い点においてミセル間の組み替えが可能であることに起因するのではないかと考え、それを検証することも当初の目的とした。この研究は進行中であるが、まとまった結果を得るに至っていない。

(3) 高分子液体のレオロジーをスリップリンクモデルで理解する場合、絡み合いの存在は最初から仮定されており、絡み合いに関するパラメタ（たとえば絡み合い点間分子量 M_e ）は、実験データとのフィッティングで決めるしかなかった。しかし、材料設計の観点からは、 M_e などのパラメタとモノマー構造との関係を知ることは重要である。分担者らが開発した絡み合い抽出の方法はこの問題に対する有力な研究手段である。既に多くの研究者により適用が進められてきており、その結果、「剛直な分子鎖の方が柔軟な分子鎖より絡み合い易い」ことが明らかになっている。しかし、その理由については明確に理解されているとは言えない。そこで、剛直鎖と柔軟鎖の相溶ブレンドのMDシミュレーションを行い、絡み合い抽出の方法を適用すること

で、絡み合いの支配因子についてより深い理解を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 我々が以前提案した絡み合い高分子のスリッリンクモデルでは、各分子鎖はそれぞれ自分専用の3次元空間内にあり、分子鎖間の相互作用は、分子鎖に存在するスリッリンクを他の分子鎖上のスリッリンクとランダムにペアリングすることで表した。これを仮想空間モデルと呼ぶ。極端な単純化であるが、高分子液体では、多くの場合に実験と良好に一致する結果が得られる。このモデルを環動ゲルに拡張ため、2つの変更を行った。(i)まず、実際の環動ゲルでは分子鎖末端には大きな置換基が付けられており、スリッリンク(環状分子)から抜けることが出来ない(従って固体となる)。この効果を取り入れるため、スリッリンクモデルにおいても分子鎖末端がスリッリンクを抜けることを禁止する。(ii)それぞれの鎖は張力を持っており、各スリッリンクには2本の分子鎖が関与するので、4つの方向から力が働いていることになる。試料に変形を加えた場合も含め、力学的平衡状態においては、全てのスリッリンクにおいてこの4つの力の合力はゼロになっているはずである。そこでこの合力がゼロになるようなスリッリンクの位置をくり返し計算により求める。その際、スリッリンクが移動すると分子鎖の全長も変化し、それによりその分子鎖の張力(全長に比例)も変化することを考慮する必要がある。

(2) 仮想空間を用いたことの影響を明らかにするため、実際に1つの3次元空間中に多数の分子鎖を配置し、スリッリンクで架橋したモデルも調べる(実空間モデル)。スリッリンクの位置の決定方法は仮想空間モデルと同じである。

(3) 絡み合い抽出は、分担者らが開発したPPA(Primitive Path Analysis)と呼ばれる方法と、M. Kroegerらが開発したZ-codeと呼ばれる方法を用いる。どちらも、MDシミュレーションで得られた構造から出発し、全分子鎖の末端の位置を固定し、分子鎖が互いにすり抜けれないという条件下で、分子鎖の全長をなるべく短くしていくことで、絡み合いが抽

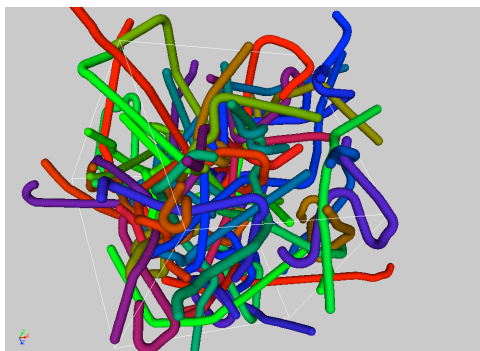


図2 絡み合い抽出の結果例

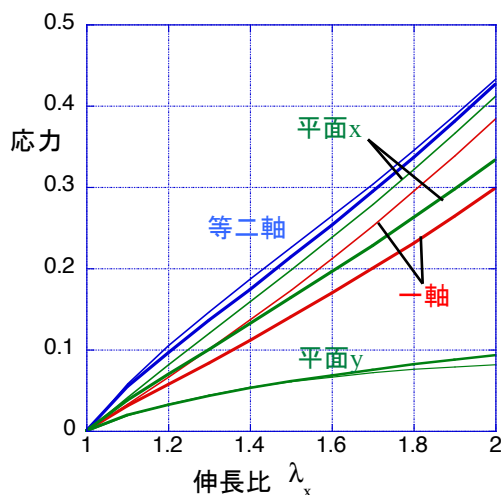


図3 環動ゲルの非線形弾性

出される。PPAを適用した結果の例を図2に示す。MDシミュレーションには標準的なKremer-Grestモデルに角度ポテンシャルを追加して分子鎖の剛直性を変化させたものを用いる。

4. 研究成果

(1) 環動ゲルの一軸伸長、等二軸伸長、および平面伸長下での応力を仮想空間モデルで計算した結果を図3に示す(横軸は伸長比)。太線がシミュレーション結果で、細は低ひずみでのデータを neo-Hookean (nH) モデルでフィットした結果である。nHモデルは化学ゲルの最も単純なモデルであり、エントロピーばねを架橋点で繋いでネットワークにした場合に相当する。シミュレーション結果は、一軸伸長や平面伸長のような異方性の高い変形下において、nHモデルより低い応力を与えるのが特長である。伸長により伸長方向の部分鎖は伸ばされ、伸長方向に垂直な部分鎖は縮むが、化学ゲル(nHモデル)ではこれがそのまま伸長方向の張力の増加に寄与する。一方環動ゲルでは、滑車効果により垂直方向の部分鎖が伸長方向の部分鎖へスライドすることで、分子鎖全体の張力が一定となる。従って nHモデルよりも低応力になることは滑車効果の帰結として極めて自然であり、我々のモデルは滑車効果を正しく扱っているものと考えられる。しかし浦山等の環動ゲルの実験結果は nHモデルと良く一致する(化学ゲルでの実験よりも一致が良い)。これは、我々のモデルに取り入れられていないメカニズムが存在することを示唆する。

(2) 実空間モデルでの計算結果は、仮想空間モデルとほとんど同一であった。従って仮想空間モデルは、その単純さにもかかわらず、スリッリンクを扱う良好なモデルになっていることが確認された。

(3) 実験で用いられている環動ゲルは、1本の分子鎖が多数の環状低分子を通り抜けているものを作った後、環状分子を2個ずつ繋ぐことでスリッリンクを実現している。そ

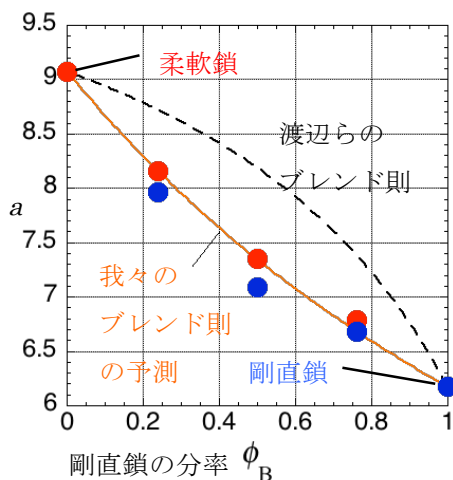


図4 ブレンド中での管直径

の際、未反応の環状分子が分子鎖上に多数残っている。そこで、それらが分子鎖上を並進することによるエントロピーがエントロピー弾性による分子鎖の張力に寄与するのではないか、というアイデアが、伊藤耕三らにより提案された。この効果を取り入れるように我々のモデルを拡張して応力を再計算したところ、nHモデルに近い結果が得られることが確かめられた。未反応の自由環状分子は元々分子鎖上に均一に存在していると考えられ、変形下でもなるべく均一に分布しようとするため、滑車効果を抑制し、結果的に理想的な化学ゲル (nHモデル) に近づくのだと理解される。

(4) 剛直鎖と柔軟鎖の相溶ブレンドの熱平衡構造を十分長時間の MD シミュレーションで作った。まずブレンド中での各成分鎖の広がり単体中のそれと同じであることを確認した。この構造に絡み合い抽出を適用し、それぞれの分子鎖の絡み合い点間重合度 N_e と管直径 a を求めた。管直径とは、絡み合いから絡み合いまでの距離に対応する。結果を図4に示す(横軸はブレンド比)。図からわかるように、単体中では剛直鎖の方が絡み合い易く、従って管が細いが、「ブレンド中では剛直鎖と柔軟鎖の管直径は等しくなる」という極めて興味深い結果になっている。この結果は、単体に対する Lin と Noolandi の理論(仮説)をブレンドに対して我々が拡張して得たブレンド則(図中の実線)

$$1/a = \phi_A/a_A + (1-\phi_A)/a_B$$

とも良く一致する (a はブレンド中での管直径、 a_A , a_B は単体中での管直径、 ϕ_A は A 成分のブレンド比)。この仮説は、絡み合いから絡み合いまでを部分鎖と呼ぶとき、「1つの部分鎖の広がり範囲内に存在する全部分鎖の本数は単体・ブレンドによらず常に一定」というものである。この仮説の成功は、絡み合いの本質の理解に対して重要な示唆を与えると考える。

(5) 環動ゲルの研究から得られた結果のう

ち、高分子液体を含めた一般的な視点からみて有用なのは、スリッリンクにおける張力バランスの重要性である。これは増淵等によりより複雑なモデルで既に指摘されてきたことであるが、我々の極めて単純化したモデルでも十分取り扱い可能であることが確認された。現在、高分子液体のスリッリンクモデルによるシミュレーションにこの結果をフィードバックすることを進めている。一方、環動ゲル自体の理解としては、滑車効果だけでは nHモデルよりも低い応力となるが、未架橋の自由環状分子の並進エントロピーを取り入れると nHモデルに近づくことを見出したのが大きな成果である。

(6) 絡み合いと剛直性の関係については、ブレンド中での両成分の管直径は同一になる、ということを見いだしたのが大きな成果である。しかし、我々の前記のブレンド則は、渡辺らが実験結果から提案しているもの(図4の点線)とは異なる。この理由としては、実験で用いられている高分子は剛直性だけでなくモノマーの大きさ(分子鎖の元々の大きさ)も大きく異なることが考えられるので、現在これを検証する計算を準備中である。

(7) 異種高分子間の絡み合いは、2つの(非相溶性)高分子間の界面の性質、とくに界面でのスリッ現象にとっても重要である。成形加工中での界面スリッに関し、既に実験的研究を開始し、ずり速度(あるいは応力)の大小により、スリッ現象に2つの領域があることなどを見いだしている。

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 6 件)

- ① R. Komuro, S. K. Sukumaran, M. Sugimoto, K. Koyama, "Slip at the Interface between Immiscible Polymer Melts I: Method to Measure Slip", *Rheol. Acta* **53**, 23–30 (2014). DOI: 10.1007/s00397-013-0742-2
- ② Y. Masubuchi and S. K. Sukumaran, "Cross-Correlation Contributions to Orientational Relaxations in Primitive Chain Network Simulations", *Nihon Reoroji Gakkaishi* **41**, 1–6 (2013). DOI: 10.1678/rheology.41.1
- ③ D. J. Read, K. Jagannathan, S. K. Sukumaran, and D. Auhl, "A full-chain constitutive model for bidisperse blends of linear polymers", *J. Rheol.* **56**, 823–873 (2012). DOI: 10.1122/1.4707948

[学会発表] (計 21 件)

- ① 瀧本淳一, "Entanglements in Blends of Rigid and Flexible Polymers: a Study by Primitive Path Analysis", 米国レオロジー学会 第85回年会、2013年10月14日、

カナダ・モントリール市

- ② S. K. Sukumaran, 小室綾平, 杉本昌隆、小山清人, “Slip at the Interface between Immiscible Polymer Melts”, International workshop on mesoscale dynamics on interface 2013年9月3日、中国・北京市
- ③ S. K. Sukumaran, 武田敬子、瀧本淳一、増淵雄一, “Stochastic simulations of multichain and single chain models: linear rheology”, The XVIth International Congress on Rheology, 2012年8月9日、ポルトガル・リスボン市
- ④ 瀧本淳一, “Nonlinear Elasticity of Slide-ring Gels – a simulation study”, The XVIth International Congress on Rheology, 2012年8月7日、ポルトガル・リスボン市
- ⑤ S. K. Sukumaran, A. E. Likhtman, “Multichain and single-chain models for entangled polymer dynamics”, Polymer Dynamics: Entanglements and Architectures, 2011年7月28日、イタリア・カプリ島
- ⑥ 瀧本淳一, “Nonlinear Elasticity of Slide-ring Gels”, Polymer Dynamics: Entanglements and Architectures, 2011年7月27日、イタリア・カプリ島

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀧本 淳一 (TAKIMOTO, Jun-ichi)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：50261714

(2) 研究分担者

Sathish K. Sukumaran
(SUKUMARAN, S. K.)
山形大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：70598177