

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410224

研究課題名(和文) ナノ粒子分散高分子系における流動誘起ゲル化の分子機構の解明

研究課題名(英文) Molecular mechanism of shear-induced gelation of nanocolloid/polymer mixtures

研究代表者

古賀 毅 (Koga, Tsuyoshi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80303866

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、申請者が発展させてきた「組み替えネットワーク理論」と分子動力学(MD)シミュレーション法をナノ粒子が分散した高分子系に適用し、流動誘起ゲル化、及びそれに伴う劇的なシア・シックニング現象の分子機構を解明した。特に、球状粒子と複数の会合基を有する会合性高分子の混合系の流動誘起ゲル化の再現に成功した。シミュレーション結果の解析により、ニュートン領域では高分子鎖のほとんどが孤立して存在しており、剪断流が大きくなるとともに分子内会合から分子間会合へのコンホメーション転移が起きてネットワーク形成が促進され、これにより粘性増大現象(シア・シックニング)が起こることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We study the shear-induced gelation of mixtures of nanoparticle and associating polymers by using a molecular dynamics simulation method and transient network theory. The steady shear viscosity obtained by the simulation exhibits strong shear thickening at moderate shear rates, and shear thinning at larger shear rates. By analyzing the simulation data, it is shown that strong shear-thickening is caused by the network formation induced by shear flow. The scenario of the shear-induced network formation is as follows. In the small shear-rate regime, polymer chains take compact conformations due to strong association with a few colloid particles, which suppress the network formation. In the shear-thickening regime, such associated structures are destroyed by shear flow, leading to expanded conformations of polymer chains. This conformational change promotes the intermolecular association of polymers bridging colloid particles, and as a result, the network formation is enhanced.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：流動誘起ゲル化、会合性高分子、分子動力学シミュレーション、シア・シックニング、コンホメーション転移、レオロジー、ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

微粒子を材料中に分散させ、材料の物性をコントロールする手法は古くからあるが、最近ではナノメートルサイズの粒子を用いて材料の高性能化、高機能化を図ろうとする試みが数多く行われている[例えば井上明久編, ナノコンポジットマテリアル, フロンティア出版(2005)]. ここでは特にナノ粒子と高分子の混合系で特徴的な粘弾性的性質を発現する系に注目する. 例えば, 球状コロイド分散系のレオロジー挙動は少量の会合性高分子の添加により大きく変化させることが可能であり, 粘性調節剤, 増粘剤としてコロイド分散系のレオロジー制御に広く利用されてきた. このような系の中で, 剪断流により劇的なシア・シックニング(粘性率が剪断速度と共に増加する現象)を起こす系が最近特に注目されている. 最も良く知られているのは, クレイ(Laponite)/PEO(ポリエチレンオキシド)水溶液で, 激しく振るとゲル化するので「シェイクゲル(shake gel)」[J.Zebrowski et al., Coll. & Polym. Sci., 213(2003)189]と呼ばれている. 同様の現象は, シリカ粒子/PEO 水溶液でも報告されており, 中性子散乱なども用いて数多くの詳細な実験的研究が行われている. この現象は, コロイド粒子に吸着していた高分子鎖が流動によりコロイド間にブリッジを形成し, ゲル化が起きたためであると考えられているが, 現時点では, 分子シミュレーションにより流動誘起ゲル化を再現した報告は一件もなく, 系統的な理論的研究も行われていない.

一方申請者は, 会合性高分子のレオロジー的性質を理論・分子シミュレーションにより研究してきた. 理論的には, 両末端に疎水基を有する水溶性高分子(テレケリック会合高分子)が形成する物理架橋ゲルが示す特徴的な粘弾性的性質の分子機構を, 申請者が発展させてきた「組み替えネットワーク理論」を用いて解明した. 特に最近, 実験研究者と共同で理論と実験の詳細かつ系統的な比較(線形粘弾性, 非線形定常粘度, 応力成長関数)を行い, 両者が定量的に一致することを示した. これらの研究により, テレケリック会合高分子溶液の粘弾性的性質に関しては, 理論的に実験結果の定量的説明・予測が可能な段階に到達したと考えられる. 更に, テレケリック会合高分子の粘弾性的性質の研究に適した MD シミュレーション用のモデル・スキームの開発を行い, シア・シックニング現象を非平衡 MD シミュレーションにより初めて再現することに成功し, その分子論的機構を解明した [Eur.Phys.J.E, 17(2005) 115]. 最近はこのような方法論を, コロイド/会合高分子混合系に適用し, 研究を展開している.

これまでの研究で発展させてきた方法論を複数の会合基を有する高分子に拡張することにより, 流動誘起ゲル化を示すナノ粒子/高分子混合系の研究に直接適用可能である

と考えた.

2. 研究の目的

本研究では, 申請者が発展させてきた「組み替えネットワーク理論」と分子動力学(MD)シミュレーション法をナノ粒子が分散した高分子系に適用し, 流動誘起ゲル化, 及びそれに伴う劇的なシア・シックニング現象の分子機構を解明し, その制御を行う理論的基礎を構築する. 本研究課題では以下に挙げる三つのテーマに焦点を絞って研究を行う.

(1) 球状ナノ粒子/会合高分子混合系の流動誘起ゲル化のシミュレーションによる再現: 球状ナノ粒子/会合高分子混合系の MD シミュレーションを行い, 流動誘起ゲル化に伴う劇的なシア・シックニング現象の再現を目指す. これが出来れば, 計算結果を詳細に解析し, その分子機構を解明できる.

(2) 球状ナノ粒子/会合高分子混合系の流動誘起ゲル化の理論構築: 両末端に会合基を有するテレケリック会合高分子に対して構築された「組み替えネットワーク理論」を複数の会合基を有する高分子に適用できるように拡張し, 流動誘起ゲル化を記述することのできる理論体系を構築する.

(3) クレイ粒子/高分子混合系における流動誘起ゲル化の分子機構の解明: 円盤状クレイ粒子/会合高分子混合系に対する MD シミュレーションを行い, 流動誘起ゲル化を再現し, その分子機構を解明する. 特に, ナノ粒子の形状(球状と円盤状の違い)の効果を明らかにする.

3. 研究の方法

「球状ナノ粒子/会合高分子混合系の流動誘起ゲル化のシミュレーションによる再現について」

この系は, 最近流動誘起ゲル化現象が報告されているシリカ粒子分散系に PEO(ポリエチレンオキシド)鎖を加えた系に対応する [Y.Otsubo 等, J. Coll. & Polym. Sci., 321(2008) 294].

(1) 球状ナノ粒子と高分子からなる系を考える. ナノ粒子としてシリカ粒子, 高分子として PEO を想定するので, ナノ粒子と高分子は水素結合を形成すると仮定する.

(2) 計算手法は, これまでの研究で実績のある平衡・非平衡分子動力学法を用いる. 計算用プログラム及び会合体の構造解析などの解析プログラムは作成済みである.

(3) 熱力学的パラメータ(温度, 全濃度, ナノ粒子/高分子のモル比)と分子パラメータ(粒径, 高分子重合度など)を系統的に変えた場合のパーコレーション確率を計算し, 平衡でのゾル・ゲル転移線を決定する. 同時にクラスターの解析を行い, 粒子と高分子の会合状態を明らかにする.

(4) 平衡状態での計算結果をもとに, ゾル・ゲル転移領域近傍で定常剪断流動下でのシミュレーションを行い, 流動誘起ゲル化の再

現を目指す。

(5) シミュレーション結果の詳細な解析により、流動誘起ゲル化の分子機構を解明する。

「球状ナノ粒子/会合高分子混合系の流動誘起ゲル化の理論構築について」

(1) まず、平衡状態でのナノ粒子と高分子の会合状態を自己無撞着場理論により計算し、相図（ゾル・ゲル転移、相分離）を得る。

(2) 組み替え網目理論を、高分子の動的自己無撞着場理論と組み合わせることにより拡張し、剪断流動化でのナノ粒子と高分子の会合状態、コンホメーション、応力を計算する。これにより、熱力学的パラメータと分子パラメータを系統的に変えた場合の、線形粘弾性（貯蔵弾性率、損失弾性率）、非線形定常粘性率などを計算する。

(3) シミュレーションで得られた流動誘起ゲル化やレオロジー挙動の変化を再現できているかどうか注目して理論結果の検討を行う。必要であれば理論計算の精密化を行う。

(4) シミュレーション・理論により得られた結果と実験結果との定量的比較を行い、実験で得られていた粘弾性挙動の分子機構を解明する。レオロジー挙動を決定している分子機構を特定し、それを制御する方法（分子構造の設計指針や実験条件の設定方法）を検討する。

「クレイ粒子/高分子混合系におけるシェイクゲルの分子機構の解明について」

(1) モデル：クレイ粒子は円盤状なので、ビーズを円盤状に配置してクレイ粒子を作成する。最近の実験的研究によると PEO がクレイ表面に吸着していることが分かっているので、高分子がクレイ表面に水素結合により吸着するモデルを考える。

(2) 球状粒子の場合と同様の手続きで研究を進め、シェイクゲル化の再現に挑戦する。これが成功すれば、その分子論的機構を解明する。

(3) 特に、クレイ粒子を含むナノコンポジットゲルの弾性挙動の研究では、クレイ表面に吸着した高分子が引っ張られると表面から引きはがされるモデル(右図)に基づいて研究を進めているので、高分子の吸着状態とレオロジー挙動の関係に注目して解析を行う。

(4) 球状ナノ粒子に対して構築した理論体系を円盤状粒子（クレイ）に対して拡張し、理論計算を行う。

(5) 実験的に、クレイ濃度と高分子濃度を変えた場合のレオロジー挙動、及び中性子散乱によりクレイ表面への高分子の吸着状態が調べられているので、これらの実験結果との比較を行う。理論、シミュレーションの有効性を検証し、必要であればモデルの精密化を検討する

4. 研究成果

(1) 球状粒子と複数の会合基を有する会合

性高分子の混合系と(2)円盤状のクレイ粒子と会合性高分子の混合系の構造形成とレオロジーに関する研究を行った。

(1) この系は最近流動誘起ゲル化現象が報告されているシリカ粒子分散系に PEO(ポリエチレンオキシド)鎖を加えた系に対応する。まず、平衡状態でのゾル・ゲル転移点近傍で定常剪断流動下でのシミュレーションを行い、流動誘起ゲル化の再現に成功した。この系のネットワーク形成機構の詳細を解明することを目的として、流動誘起により形成されるネットワークの分岐数を計算した。分岐数の剪断速度依存性を計算したところ、剪断速度の増加とともに分岐数も増加することが分かった。この結果から、ニュートン領域では高分子鎖のほとんどが孤立して存在しており、剪断流の大きくなるとともに構造の分岐数が増加し、ネットワーク形成が促進され、これにより粘性増大現象（シア・シックニング）が起こることが分かった。以上により、流動誘起ゲル化の分子機構の解明に成功した。この結果は、日本レオロジー学会誌に投稿し、受理された。

(2) 円盤状クレイ粒子/高分子混合系の剪断流動下でのクレイ粒子の配向状態を研究するために、円盤状粒子を取り扱うことのできるシミュレーションプログラムの開発を行った。従来の回転楕円体や球の一部をカットしたモデルでは、粒子の縦横比（アスペクト比）が極端に違う場合のみを取り扱うことができたが、我々が新たに開発した計算スキームでは、あらゆるアスペクト比の物体を厳密に取り扱うことのできる。この方法を用いて、棒状から円盤状まで連続的に粒子形状を変化させたときのネマチック相やコラムナー相の濃度依存性を調べた。この知見を基に円盤状粒子/高分子混合系のシミュレーションを行い、剪断流動下でクレイがクレイ平面の法線ベクトルと剪断速度勾配方向が平行になるように配向することを見出した。

更に、ビーズを円盤状に配置してクレイ粒子を構成し、クレイを表現するビーズと高分子のセグメント間で水素結合をできるように相互作用ポテンシャルを設定して、分子動力学シミュレーションを行った。クレイ濃度、高分子濃度、水素結合強度を変えてゲルの構造解析を行い、クレイ表面への高分子の吸着形態とゲルの構造の関係を解析した。また、剪断流動下で、ネットワークの構造とレオロジー的性質、クレイ表面への高分子の吸着形態などを詳しく解析した。特に、クレイ粒子への高分子の吸着形態と流動下での応力との関係に注目して、詳細に解析した。その結果、剪断変形により応力が集中した領域で高分子とクレイ間の会合の解離が起き、高分子鎖が広がったコンホメーションをとることで、ネットワーク形成が促進されることが分かった。

本研究によりナノ粒子が分散した高分子系の流動誘起ゲル化及びそれに伴う劇的な

シア・シックニング現象の分子機構が解明されたので、これらの系のレオロジー挙動の制御、及び新規ナノ粒子分散高分子系の設計指針の構築に重要な基礎的知見を得ることができたと考えられる。

5. 主な発表論文等
〔雑誌論文〕(計1件)

Tsuyoshi Koga and Chen Li, Shear-induced Network Formation in Colloid/Polymer Mixtures: A Molecular Dynamics Study, *Journal of the Society of Rheology*, 査読有, 42巻, 2014, 123-127
https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/42/2/42_123/_article/-char/ja/
DOI: 10.1678/rheology.42.123

〔学会発表〕(計18件)

田中碩樹, 尾崎弘人, 棚橋耕太郎, 古賀毅, 四分岐高分子からなるゲルの構造と力学物性に関する分子シミュレーション, 第64回高分子学会年次大会, 2015年5月27日~2015年5月29日, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

有村峻, 古賀毅, 水素結合性超分子ブロック共重合体の相分離ダイナミクスの計算機シミュレーション, 第64回高分子学会年次大会, 2015年5月27日~2015年5月29日, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

有村峻, 古賀毅, 水素結合性超分子ブロック共重合体の相分離ダイナミクスの計算機シミュレーション, 第64回高分子討論会, 2015年9月15日~2015年9月17日, 東北大学 川内キャンパス(宮城県仙台市)

Hiroto Ozaki, Tsutomu Indei, Tsuyoshi Koga and Tetsuharu Narita, Microrheological study of associating polymers with multiple stickers having variable lifetimes in solutions and gels, *International Symposium on Rheology 2015*, 2015年9月23日~2015年9月25日, 神戸大学(兵庫県神戸市)

岡本寛史, 古賀毅, 濃厚ポリマーブラシの潤滑性に関する分子シミュレーション, 第63回レオロジー討論会, 2015年9月23日~2015年9月25日, 神戸大学(兵庫県神戸市)

田中碩樹, 古賀毅, 四分岐高分子からなるゲルの構造形成と力学物性に関する分子シミュレーション, 第63回レオロジー討論会, 2015年9月23日~2015年9月25日, 神戸大学(兵庫県神戸市)

Tsuyoshi Koga, Structure Formation and Rheology of Associating Polymers, *The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014)*, 2014年12月2日~2014年12月5日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)

成山穂奈美, 古賀毅, DSAによるブロック共重合体の構造形成過程の計算機シミュレーション, 第58回日本学術会議材料工学連

合講演会, 2014年10月27日~2014年10月28日, 京都テルサ(京都府京都市)

棚橋耕太郎, 古賀毅, スライドリングゲルの溶媒透過性の分子シミュレーション, 第62回レオロジー討論会, 2014年10月15日~2014年10月17日, 福井市地域交流プラザ(福井県福井市)

尾崎弘人, 古賀毅, 架橋構造が制御された物理ゲルのネットワーク形成と力学物性の理論的研究, 第63回高分子討論会, 2014年9月24日~2014年9月26日, 長崎大学 文京キャンパス(長崎県長崎市)

棚橋耕太郎, 古賀毅, スライドリングゲルの溶媒透過性の分子シミュレーション, 第63回高分子討論会, 2014年9月24日~2014年9月26日, 長崎大学 文京キャンパス(長崎県長崎市)

古賀毅, コロイド/高分子混合系における剪断誘起ゲルかとシア・シックニング, 第63回高分子学会年次大会, 2014年5月28日~2014年5月30日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

Tsuyoshi Koga, Structure Formation and Rheology of Associating Polymers and Gels, *KIPS-ESPCI Workshop on Polymer Science 2013*, 2013年11月28日~2013年11月29日, Paris (France)

Hiroyuki Kojima, Tsuyoshi Koga, Statistical Thermodynamic Theory of Heat-induced Gelation and Crosslinked Structure of Methylated Polyrotaxanes in Water, *KIPS-ESPCI Workshop on Polymer Science 2013*, 2013年11月28日~2013年11月29日, Paris (France)

棚橋耕太郎, 古賀毅, スライドリングゲルの二軸伸張の分子シミュレーションと理論解析, 第61回レオロジー討論会, 2013年9月25日~2014年9月27日, 山形大学 米沢キャンパス(山形県米沢市)

棚橋耕太郎, 古賀毅, スライドリングゲルの二軸伸張の分子シミュレーションと理論解析, 第62回高分子討論会, 2013年9月11日~2014年9月13日, 金沢大学(石川県金沢市)

成山穂奈美, 古賀毅, DSAによるブロック共重合体の構造形成過程の計算機シミュレーション, 第62回高分子討論会, 2013年9月11日~2014年9月13日, 金沢大学(石川県金沢市)

藤崎研志, 古賀毅, 円盤状クレイ/高分子混合系における剪断流動による構造変化とゲル化, 第62回高分子学会年次大会, 2013年5月29日~2014年5月31日, 京都国際会議場(京都府京都市)

〔図書〕(計6件)

中野義夫, 岡野光夫, 古賀毅 他, NTS, *ゲルテクノロジーハンドブック*, 2014, 853(327-332)

中野義夫, 岡野光夫, 古賀毅 他, NTS,

ゲルテクノロジーハンドブック，2014，853
(333-338)

中野義夫，岡野光夫，古賀毅 他，NTS，
ゲルテクノロジーハンドブック，2014，853
(351-356)

古賀毅，高分子学会，高分子 Vol.63，2014，
871 (847-850)

竹中幹人，長谷川博一，古賀毅 他，シー
エムシー出版，ブロック共重合体の自己組織
化技術の基礎と応用，2013，231 (59-75)

矢内雅人，古賀毅 他，技術情報協会，ゲ
ルの安定化と機能性付与・次世代への応用開
発，2013，552

6．研究組織

(1)研究代表者

古賀 毅 (KOGA, Tsuyoshi)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 80303866