

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2016

課題番号：25800235

研究課題名(和文) 高次構造を基本単位とした多相系高分子の運動モデルの構築

研究課題名(英文) Construction of Dynamics Models for Multiphase Polymer Systems with Higher-Order Structures as Fundamental Units

研究代表者

畝山 多加志 (Takashi, Uneyama)

金沢大学・自然システム学系・助教

研究者番号：10524720

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：高分子系ではミクロスケールからマクロスケールまで、幅広いスケールにわたり階層的な高次構造が形成される。高分子系を理論的に、あるいはシミュレーションで効率的に取り扱うためには適切なスケールに着目したモデルの構築が必要である。本研究では高分子系で形成される高次構造を基本単位とすることで効率的かつ自然な粗視化モデルを構築することを試みた。特に結晶性高分子のラメラスケールの構造や高分子発泡体のセル構造を主な対象としてモデル化を試みた。また、粗視化モデルの解析のための手法についても合わせて検討を行った。

研究成果の概要(英文)：Polymeric systems exhibit hierarchical structures of higher order structures, from the micro-scale to the macro-scale. To study polymeric systems by theoretical and/or simulation methods, coarse-grained models with proper scales are required. In this work, we tried to construct coarse-grained models which utilize higher order structures as fundamental units, and realize efficient and natural descriptions for various systems. Especially, we considered lamellar-scale structures in crystalline polymers, and cellular structures in polymeric foams. We also considered analysis methods for coarse-grained models.

研究分野：高分子物理、レオロジー

キーワード：高次構造 粗視化 結晶性高分子 発泡体 ラメラ セル構造

1. 研究開始当初の背景

高分子をはじめとするソフトマター系においては様々な階層的な高次構造が形成され、マクロスケールの物性はそれらの高次構造に大きく影響されることが知られている。高次構造の特徴的な時間・空間スケールは一次構造のものよりはるかに大きく、理論あるいはシミュレーションでそのような高次構造を含む系を効率的に取り扱うには適切な粗視化を行ったモデルを採用する必要がある。しかしながら、複雑な高次構造を持つ系に対して粗視化モデルの開発は十分に言えない。

そのような例としてブロックコポリマーの形成するミセル構造や結晶性高分子の形成する結晶ラメラ構造が挙げられる。これらを分子動力学法などに基づいて個々の高分子の一次構造のレベルで扱いつつマクロスケールの物性につなげるのは時間・空間スケールの不可能である。ミセル構造では数十あるいは数百という数の高分子が会合して構造を作る。また、結晶ラメラ構造は多数の高分子が入り交じって結晶層と非晶層を形成する。個々の高分子よりもむしろこのような高次構造に着目するアプローチが有用となるのではないかと考えられる。

2. 研究の目的

前節のような背景を踏まえて、高次構造を基本単位とみなした粗視化モデルの構築を目指して研究を行った。シミュレーションで扱える時間・空間スケールは基本となるモデルの時間・空間スケールに比べてせいぜい数桁程度に留まる。また、計算コストは自由度に依存する。従って、高次構造を基本単位とすることで大きな計算コストの削減と扱える時間・空間スケールを大きくすることが可能になる。

本研究では特にブロックコポリマーのミセル構造や結晶性高分子のラメラ結晶構造

等、いわゆるメソスケールの高次構造を基本単位とみなした粗視化モデル構造を試みた。また、より大きな高次構造として高分子発泡体におけるセル構造を基本単位と見なす粗視化モデルも考察した。

当初の予定では主にブロックコポリマーミセルのモデル構築を行うことを想定していたが、結晶性高分子系と高分子発泡体で種々の興味深い実験結果が得られたため、これらの系に特に着目して実験データとも関係する形で研究を行うこととした。具体的には、結晶性高分子系においては熱収縮挙動、高分子発泡体においては圧縮挙動について系統的な実験を行い、粗視化モデルに基づいた理論的な考察やシミュレーションの結果との比較を行った。

3. 研究の方法

前節で既に述べたように、本研究では対象として主に結晶性高分子のラメラ構造と高分子発泡体を対象とした。

(1) 結晶性高分子は熔融状態から冷却することで結晶領域と非晶領域が交互に積層したラメラ構造を形成する。ラメラくり返し構造を有する結晶性高分子固体の諸物性は結晶領域だけでなく、非晶領域中の高分子鎖にも強く依存している。特に材料変形に対しては非晶領域における高分子鎖の性質が重要な役割を果たすことがわかっており、非晶領域の高分子鎖の性質を効率的に調べるためのモデルは有用である。本研究では非晶領域の高分子鎖に着目した統計モデルを構築することで結晶ラメラ構造を理論的に調べた。

(2) また、結晶性高分子についてより大きなスケールの高次構造を基本単位とする粗視化モデルの構築も試みた。マクロスケールの高分子成形体は成形過程で受けた変形の履歴が残るため冷却固化後

もひずみが残留したままになっていることが多い。残留ひずみを持つ高分子成形体は長時間かけて収縮する。特に、高温下ではより短い時間で大きく収縮する。このような収縮挙動は工業的に重要であるが未だにほとんど理解されてはいない。収縮は主に試料中の延伸された非晶鎖ネットワークのエントロピー弾性によって生じているとされるが、熱収縮をどのような因子が支配しているかについてははっきりとはわかっていない状態であった。

そこで、延伸した高分子試料中で形成されると想像されるネットワークをラメラクラスタユニットと呼ばれる構成単位をタイサブチェーンで連結したものとみなしてモデル化を試みた。実験的に得られた熱収縮データとモデルに基づく粗視化シミュレーションを比較することで熱収縮挙動の検討を行った。

(3) 高分子発泡体についてはより大きなスケールであるセル構造を基本的な構造とみなして研究を行った。発泡が中程度に押しえられた高分子発泡体ではセル構造は不均一性が強くみられ、セル構造レベルで発泡体を特徴付けるにはセル構造の不均一性を考慮する必要がある。そのような中程度に発泡した高分子発泡体に対して、特に圧縮特性を調べるために研究を行った。系統的に発泡の程度を変えた高分子発泡体を用意し、それらの圧縮挙動を調べることで発泡の程度が圧縮挙動に与える影響を調べた。また、セル構造不均一性を考慮した簡易的な理論モデルを構築し、実験的に得られた圧縮データとの比較を試みた。

(4) 上記のような粗視化モデルの構築そのものだけでなく、粗視化したモデルやシミュレーション結果の解析手法も重要となるため、多くの粗視化モデルに適用できるような解析方法についても考察を行った。近年提案された平均二乗変位の揺らぎの解

析をより一般化することで、従来からの単純な解析では見落としてしまうような情報を粗視化モデルの平均二乗変位から得る方法を理論的に考察した。

4. 研究成果

(1) 従来、非晶領域中の高分子鎖は理想鎖の統計を仮定して解析されてきた。しかしながら、結晶性高分子系と類似した層状構造を持つブロックコポリマー系のマイクロ相分離構造では高分子鎖の統計性は理想鎖では記述できないことが知られている。従って、結晶ラメラ構造スケールでの高分子鎖は理想鎖的でないとして取り扱わねばならない。本研究では非晶部分の部分鎖（非晶鎖）に対して、自己無撞着場 (SCF) モデルに基づいた平均場的記述を行うことで非圧縮性を考慮した粗視化モデルを構築した。この際、非晶鎖の長さが一定でないことも考慮に入れ、非晶鎖の空間的な配置、非晶鎖の分子量といった量を同時にシミュレーションで求めた。

その結果、非晶鎖の統計性が単純な理想鎖から想定されるものから大きく変化することがわかった。例えば、非晶鎖には結晶非晶界面で非常に強い斥力ポテンシャルが働いていること、非晶鎖のうち異なる結晶層を結ぶタイサブチェーンの分率と平均分子量が非晶層厚さと単純な冪的關係を示すこと、等がわかった。また、サブチェーンの分子量の分布といった分布関数も得られた。これらの知見は結晶性高分子のマクロな力学特性を考えるうえで有用な結果である。

(2) 結晶性高分子のより大きな高次構造として、結晶ラメラが積層したラメラクラスタユニットと呼ばれる構造がある。ラメラクラスタユニットは高分子試料を延伸した際に内部で結晶層が破壊される

ことで形成されると考えられており、延伸した結晶性高分子の粗視化モデルの基本構造とみなせる。ラメラクラスタユニットを表現するために Lennard-Johns 粒子を、ユニット同士をつなぐネットワークとして線形バネを用いることで、延伸した高分子試料を表現する粗視化分子動力学モデルとした。特に、線形バネはある特定の方向にのみ延伸されており他の方向にはあまり延伸されていないような構造とすることで、一軸延伸状態を再現した。

延伸した結晶性高分子を種々の温度にさらし、試験片の寸法の時間変化を求めることで、試料が熱によってどれだけ収縮したかを定量的に調べた。高密度ポリエチレンの場合の結果の一例を図 1 に示す。温度が高くなるほど収縮が進行すること、短時間領域と長時間領域とでは熱収縮挙動が違うこと等がわかった。この結果は高分子の種類や結晶度等のパラメータを変化しても定性的に同様であり、熱収縮挙動は普遍的な現象であるものと考えられる。上記の粗視化モデルに基づいたシミュレーションを行ったところ、このような挙動をよく再現できた。このような長時間に渡るシミュレーションは通常分子動力学モデル等では困難であり、粗視化モデルの有用性が示されたと言える。

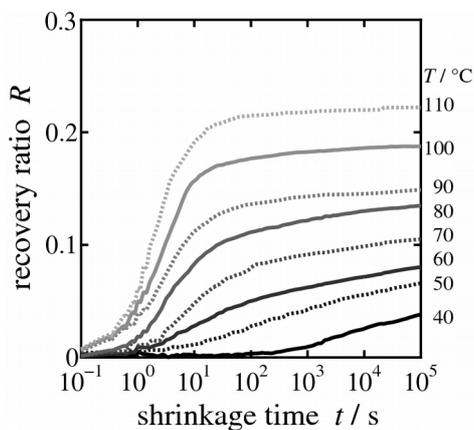


図 1: 延伸した高密度ポリエチレンの熱収縮率(熱収縮によって長さがもとに戻った割合)の温度依存性。

(3) 高分子発泡体はセル構造と呼ばれる孔と高分子マトリックスからなる構造が基本的な構成単位となっていることは以前からよく知られていた。しかしながら、多くの研究で対象はよく発泡した高分子発泡体に限定されていた。本研究ではセル構造の不均一性が特に強く見えると期待される中程度に発泡した低密度ポリエチレン発泡体について系統的な実験を行い、粗視化モデルの観点から考察することで、セル構造の不均一性の効果を実験的・理論的に調べた。

発泡の程度は発泡体の密度と高分子マトリックスの密度の比である相対密度で表現される。本研究では孔のサイズを揃えつつ相対密度を 0.33 から 1 までの範囲で変化させた発泡体を作成し、その圧縮挙動を調べた。図 2 に中程度に発泡した低密度ポリエチレン発泡体の圧縮応力 - 圧縮ひずみ曲線を示す。圧縮ひずみによって大きく 3 つの領域に分けられることがわかる。これらの 3 つの領域はよく発泡した発泡体でも見られるものであり、特に中央の特徴的な領域はセル構造の崩壊を反映していることがわかっている。十分よく発泡した発泡体と比べて、中程度に発泡した発泡体ではこの崩壊領域において圧縮応力が圧縮ひずみに強く依存していることを示している。

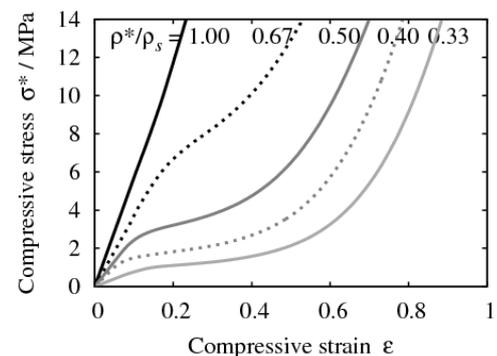


図 2: 中程度に発泡した低密度ポリエチレン発泡体の圧縮応力 - 圧縮ひずみ曲線。相対密度 $\rho^*/\rho_s = 0.33, 0.40, 0.50, 0.67, 1.00$ 。

これはセル構造の不均一性を強く反映しているものと考えられる。そこで、セル構造を基本単位とし、セル構造の不均一性の効果を取り込んだ粗視化モデルを構築した。この粗視化モデルを用いることで崩壊領域の圧縮応力の振る舞いがセル強度の分布関数とを関連付けることに成功した。

(4) 本研究で扱ったような粗視化モデルは多くの場合、熱的な揺動力を含んだものとなる。このような場合、シミュレーションや実験で得られるデータは決定論的なものでなくなり、揺らぎのために分布を持つようになる。従来、そのような場合においては揺らぎの効果を無視して単純な統計平均のみに着目することが多かった。

非平衡統計力学では揺らぎは重要な情報を含むことが知られており、例えば線形応答理論に従えば揺らぎの標準偏差を感受率に結びつけることができる。本研究ではこれまで平均のみを扱うことが多かった平均二乗変位に着目し、平均二乗変位の揺らぎの性質を考察し、一般的な解析手法を提案した。単純な Brown 運動では平均二乗変位は拡散係数が決まれば Langevin 方程式に従って計算できる。ところが、このように計算した平均二乗変位では一部の粗視化モデルの示す揺らぎの説明がつかない。

そこで、拡散係数自体が時間とともに揺らぐという新しい Langevin 方程式を提案し、その性質を調べた。揺らぐ拡散係数を使うことで、粗視化高分子系等で見られる平均二乗変位の性質を再現することができるようになった。この結果を用いることで、逆に平均二乗変位の揺らぎを拡散係数の揺らぎに結びつけることができるようになった。

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 6 件)

[1] T. Uneyama, T. Honda, T. Igarashi and K. Nitta, "Compressive Behavior of Moderately Expanded Low Density Polyethylene (LDPE) Foams", *Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Jpn.)* 44, 29-38 (2016), 査読有, DOI:10.1678/rheology.44.29.

[2] T. Uneyama, T. Miyaguchi and T. Akimoto, "Fluctuation Analysis of Time-Averaged Mean-Square Displacement for Langevin Equation with Time-Dependent and Fluctuating Diffusivity", *Phys. Rev. E* 92, 032140 (2015), 査読有, DOI:10.1103/PhysRevE.92.032140.

[3] T. Uneyama, T. Miyata and K. Nitta, "Self-Consistent Field Model Simulations for Statistics of Amorphous Polymer Chains in Crystalline Lamellar Structures", *J. Chem. Phys.* 141, 164906 (2014), 査読有, DOI:10.1063/1.4899047.

[4] Q. Chen and T. Uneyama, "Linear viscoelasticity of unentangled corona blocks and star arms", *Rheol. Acta* 53, 701-714 (2014), 査読有, DOI:10.1007/s00397-014-0790-2.

[5] 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, 246-255 (2014), 査読有, DOI:10.1021/ma402100t.

[6] S. Suzuki, T. Uneyama and H. Watanabe, "Concentration Dependence of Nonlinear Rheological Properties of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane Aqueous Solutions", *Macromolecules* 46, 3497-3504 (2013), 査読有, DOI:10.1021/ma400429y.

[学会発表] (計 15 件)

[1] 畝山多加志, 室谷佳奈, 新田晃平, "イソタクチックポリプロピレンの熱収縮挙動のモデル化", 第65回高分子討論会, 神奈川大学 (横浜市) (2016/9/14-16).

[2] T. Uneyama, S. Tatsuta, T. Igarashi and K. Nitta, "Bending Behavior of Moderately Expanded Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Foams with Different Relative Densities", (The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016), Kyoto (JAPAN), August 8-13, 2016).

[3] T. Uneyama, T. Yamazaki, T. Igarashi and K. Nitta, "Effect of Cellular Structure on Compressive Behavior of Moderately Expanded Low Density Polyethylene (LDPE) Foams", (The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016), Kyoto (JAPAN), August 8-13, 2016).

[4] 畝山多加志, 井畑 健一, 新田晃平, "延伸した高密度ポリエチレンの熱収縮挙動の粗視化シミュレーション", 第64回高分子討論会, 東北大学 (仙台市) (2015/9/15-17).

[5] 畝山多加志, 山崎達也, 五十嵐敏郎, 新田晃平, "中程度に発泡した低密度ポリエチレン発泡体の構造と圧縮特性の関係", 第64回高分子討論会, 東北大学 (仙台市) (2015/9/15-17).

[6] T. Uneyama and K. Nitta, "Modelling and Simulations of Polymeric Systems under Static and Dynamic Constraints", (International Symposium on Computational Science 2015 (ISCS2015), Kanazawa(JAPAN), February 17-18, 2015).

[7] 畝山多加志, "からみあつた高分子系のスリッスプリングモデルの考察", 第26回エラストマー討論会, 愛知工業大学 (豊田市) (2014/12/4-5).

[8] 畝山多加志, 井畑 健一, 新田晃平, "延伸した高密度ポリエチレンの熱収縮挙動と構造の関係", 第62回レオロジー討論会, AOSSA(福井市) (2014/10/15-17).

[9] T. Uneyama, T. Miyaguchi, and T. Akimoto, "Theoretical Analysis for Fluctuation of Time-Averaged Mean-Square Displacement of Center of Mass in Reptation Model, 第62回レオロジー討論会, AOSSA(福井市) (2014/10/15-17).

[10] T. Uneyama, T. Akimoto and T. Miyaguchi,

"Relative Fluctuation Analysis of Time-Averaged Mean Square Displacement for Entangled Polymers", (6th Pacific Rim Conference on Rheology (PRCR-6), Melbourne(AUSTRALIA) July 20-25, 2014).

[11] T. Uneyama, T. Miyata and K. Nitta, "Statistics of Amorphous Polymer Chains between Crystalline Lamellae", (6th Pacific Rim Conference on Rheology (PRCR-6), Melbourne(AUSTRALIA) July 20-25, 2014).

[12] 畝山多加志, 本田哲浩, 五十嵐敏郎, 新田晃平, "中程度に発泡した低密度ポリエチレン発泡体の圧縮特性", 第61回レオロジー討論会, 山形大学 (米沢市) (2013/9/25-27).

[13] 畝山多加志, 増淵 雄一, "からみあい高分子の多数鎖スリッスプリングモデルシミュレーション", 第62回高分子討論会, 金沢大学 (金沢市) (2013/9/11-13).

[14] 畝山多加志, 宮田 孝史, 新田 晃平, "非圧縮性を考慮した結晶ラメラ間の非晶高分子鎖のシミュレーション", 第62回高分子討論会, 金沢大学 (金沢市) (2013/9/11-13).

[15] 畝山多加志, 新田晃平, "ラメラ晶間の非晶領域における高分子鎖の統計の自己無撞着場計算", 日本レオロジー学会第40年会, 京都テルサ (京都市) (2013/5/16,17).

[図書] (計 1 件)

[1] 畝山多加志, 「高分子ナノテクノロジーハンドブック」第5編第8章「ソフトポテンシャルモデル」、1096(811-816) (NTS, 2014).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

畝山 多加志 (Takashi Uneyama)

金沢大学・自然システム学系・助教

研究者番号： 10524720