

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19740259

研究課題名（和文）会合高分子レオロジーの分子機構

研究課題名（英文）Molecular Study of Associating Polymer Rheology

研究代表者

印出井 努（INDEI TSUTOMU）

山形大学・大学院理工学研究科・研究支援員

研究者番号：30420409

研究成果の概要（和文）：

会合高分子のレオロジーに関する理論研究を行った。(1)界面活性剤添加の影響：添加により生じるゼロずり粘度、緩和時間のピークは、混合ミセル形成における協同性に強く依存することを示した。(2)鎖あたりの会合基数変化の影響：平均結合会合基数が多い状況ではラウス型の粘弾性緩和挙動を示すことを示した。(3)架橋構造の影響：会合・解離の連鎖性により、架橋領域が長い場合は最長緩和領域がマクスウェル挙動から逸脱すること等を示した。

研究成果の概要（英文）：

Rheology of associating polymer systems was theoretically studied. (1) The influence of low-molecular-weight surfactants: It was shown that the peak height appeared in the zero-shear viscosity and the relaxation time strongly depends on the synergism in the mixed micelle formation. (2) Effect of the number of associative groups per chain: It was shown that if the average number of associative groups per chain in bound state is large, viscoelastic relaxation behavior is well described in terms of the Rouse model. (3) Effect of the junction structure: Due to the cooperativity effect of the association/dissociation processes, the longest relaxation regime was shown to deviate from the Maxwell behavior depending on the length of the junction zone.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	0	1,200,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	570,000	3,670,000

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：高分子・液晶

1. 研究開始当初の背景

(1) 会合高分子ゲルのレオロジーは、Tanaka, Edwards による組換え網目理論 [F. Tanaka, S. Edwards, *Macromolecules*, 25, 1516 (1992)] でうまく記述できることが知られている。この理論は、化学ゲルに対する古典的なゴム弾性理論に、会合系の特性である架橋点の生成・崩壊を取り入れた理論である。我々のこれまでの研究により組換え網目理論は、テレケリック会合高分子(両端にのみ会合基を有する高分子)が形成する網目の動的弾性率の周波数依存性が Maxwell モデルで表されることや、シアシックニング現象などをうまく説明することが出来ることが分かっている。しかし、組換え網目理論には幾つかの不備もある。例えば、熱力学量の変化によって生じるゾル・ゲル転移や、それに伴うレオロジーの変化を適切に表すことが出来ない。この原因は主に、組換え網目理論は一本鎖モデルであり網目母体の存在を最初から仮定しており、会合基同士の相互作用(結合・解離)を、会合基と網目母体との間の相互作用に置き換えていることにある。この方法だと鎖間相互作用の取り扱いが粗いため、全ての粘弾性量が鎖濃度に単純に比例してしまう。

(2) また、従来の組換え網目理論では、多数の会合基を持つ会合高分子を扱えないため、粘弾性量の会合基数依存性、会合基分布、架橋領域における会合の連鎖性などを調べるのに適していない。

2. 研究の目的

(1) 申請者は上記(1)の問題を改善するために、網目母体の存在を最初から仮定せず、現実の系で起こっているように会合基間を互いに直接相互作用させる網目理論を提唱した [T. Indei, *JCP*, 127, 144904, 144905 (2007)]。本研究の目的のひとつは、この理論を発展・応用させ、会合高分子系のレオロジー挙動を分子論的に説明することである。この網目の動的理論は、平衡状態で従来の会合高分子溶液論と密接に関係しているため、従来の会合高分子溶液論で得られている知識・手法・物理的な概念を応用することが可能である。対象として、添加界面活性剤の効果を理論的に説明する。

(2) また、上記(2)の問題点を改善するのも目的である。すなわち、広がりのある架橋領域をもつ会合高分子網目のダイナミクスを扱うための理論を構築し、架橋構造が粘弾性に

与える影響を調べる。その端緒として、複数の会合基を持つ会合高分子を適切に扱うことが出来る理論を構築する。それを応用して一次元架橋構造をとる高分子鎖に対する理論を構築し、その効果を調べる。

3. 研究の方法

理論の数式解析には数式処理ソフト Mathematica を適時使用し、具体的な数値計算には購入したハイパフォーマンスコンピュータを用いる。また、自然科学研究機構岡崎共通研究施設等の共同利用のスーパーコンピュータも利用する。

4. 研究成果

(1) 界面活性剤添加の効果

会合高分子が形成する物理ゲルに界面活性剤を添加すると、レオロジー挙動が劇的に変化することが知られている。本研究では、ゲル化する会合高分子の中で構造の最も単純なテレケリック高分子(両末端にのみ会合基を有する線状高分子)が形成する物理ゲルに注目し、これに添加した界面活性剤が動的粘弾性に与える影響を、架橋点を通じての高分子鎖の会合基と界面活性剤の相互作用を取り入れた網目理論に基づいて研究した。まず、動的弾性率は単一型の Maxwell モデルでよく表され、その界面活性剤濃度依存性は鎖末端の会合基と界面活性剤の混合の非理想性の強さに応じて異なることが示された。添加界面活性剤濃度の増加と共に、平坦弾性率、ゼロずり粘度、緩和時間にピークが現れるが、一般的な傾向として平坦弾性率のピークは会合数の上限・下限の存在が原因 [F. Tanaka, *Macromolecules*, 31, 384 (1998)] であり、緩和時間のピークは対結合架橋点(スーパーブリッジに相当する)の崩壊・生成に起因することが分かった。ゼロずり粘度のピークはこの両者が効いている。混合ミセル形成が協同的(すなわち、混合の非理想性強度を表す相互作用パラメータが負)の場合は、混合ミセルの寿命は純粋ミセルの寿命よりも長い。その結果として、ゼロずり粘度と緩和時間に現れるピーク高は高くなることが示された。図1を参考のこと。緩和時間に関しては、界面活性剤を加えることに伴って対結合架橋点の寿命が短くなることも、ピーク高が高くなる原因である。一方において、混合ミ

セル形成が非協同的(すなわち 値が正)の場合は、混合ミセルの寿命は短い。 値が小さいときは、低いながらもゼロずり粘度と緩和時間にピークは現れるが、 値が大き場合はピークは現れず、どちらの量も界面活性剤濃度の増加に伴い単調減少することが示された。

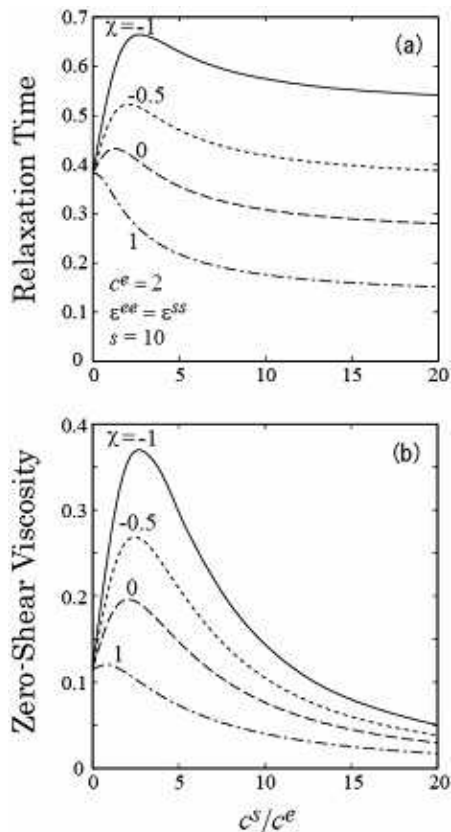


図 1 : 緩和時間(a)とゼロずり粘度(b)の界面活性剤濃度依存性。各曲線は、会合基間相互作用パラメータ χ の値が異なる。多重度の分布が多重度 10 にピークを持つ場合の結果。

(2) 複数の会合基を持つ会合高分子の粘弾性

テレケリック高分子の応力緩和は(ほぼ)単一の時間 τ_x に支配され、(ほぼ)マクスウェル型の動的弾性率を示すことが知られている。この τ_x は会合基の会合寿命と解釈される。一方、複数の会合基を持つ高分子は、マクスウェル型の緩和挙動を示さない。つまり、鎖上の会合基数が増えると、緩和時間に分布が生じて応力緩和スペクトルが広がる。本研究では、複数の会合基を持つ会合高分子が形成する網目に対して一本鎖モデルを構築し、この緩和スペクトルの広がり方がラウス型であることを示した。

図 2 に、ビーズ数 $N_b=65$ からなる会合高分子の動的弾性率の周波数依存性を示す。各曲線

はそれぞれ会合基数 N_a が異なる(会合基は鎖上に周期的に配置されている。両末端のビーズは会合基である)。解離した会合基は平衡状態に達した後に網目と再結合し、解離に比べて会合の頻度が十分高いとしている。

まず、 $N_a=0$ の鎖(ホモポリマー)の弾性率はラウス型である。 $N_a=2$ の鎖(テレケリック鎖)の弾性率は、高周波数領域では非会合基の熱運動に由来するラウス型、それより低い周波数領域では会合基の会合寿命 $\tau_x \sim 1/\beta$ を緩和時間に持つマクスウェル型を示す。 N_a が大きくなるにつれ、低周波数領域($\omega < 1/\tau_x$)における振舞いがマクスウェル型から外れていく。言い換えると、 τ_x より長い緩和時間 τ_A が現れる。簡単な考察により $\tau_A \sim N_a^2 \tau_x$ であることが示される。周波数領域 $\omega < 1/\tau_A$ では $G' \sim (\tau_A \omega)^2$ 、 $G'' \sim (\tau_A \omega)$ のように振舞うが、 $1/\tau_A < \omega < 1/\tau_x$ では $G' \sim G'' \sim (\tau_A \omega)^{1/2}$ のように振舞う。すなわち $\omega < 1/\tau_x$ における緩和挙動はラウス型である。このラウス型緩和挙動は会合基の会合・解離に由来するものであり、高周波数領域に現れるラウス緩和とは起源を異にすることに注意されたい。

会合基数が多い場合は、 $\omega < 1/\tau_A$ の時間スケールでは鎖全体が回転できるのに対し、 $1/\tau_A$ を超えて ω が大きくなるにつれて回転できる鎖の部分が少なくなり、 $\omega > 1/\tau_x$ の時間スケールでは全ての会合基が網目と結合しているため鎖全体が回転できない(そのため G' は平坦となる)。テレケリック高分子($N_a=2$)の場合は、一方の会合基が解離すれば鎖全体が回転できる。ゆえに最長緩和時間 τ_A は会合基の結合寿命 τ_x に等しく、結果として緩和時間 τ_x のマクスウェル型の挙動を示すのである。

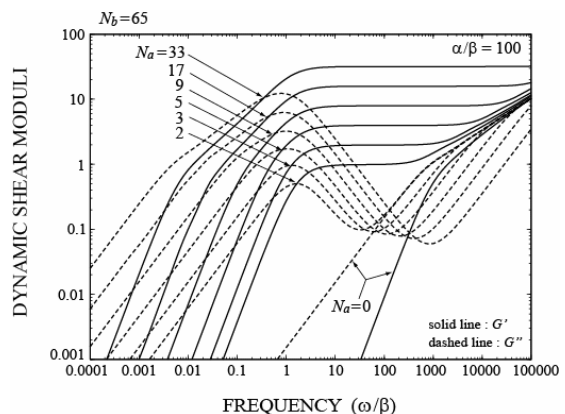


図 2 : 65 個のビーズを持つ会合高分子が形成する網目の動的弾性率($nk_B T$ で割ったもの。 n は鎖の数密度)。各曲線は、鎖あたりの会合基数 N_a が異なる。会合基は鎖に沿って周期的に配列している(両端にも配置)。

(3) 一次元架橋領域をとる会合高分子の粘弾性

ある種の高分子が形成する物理ゲルは、さまざまな架橋構造をとる。例えばカラギーナンのような多糖類のヘリックス間会合による架橋があげられる。これらの系の粘弾性と分子構造の関係を調べるため、有限の長さの1次元配列架橋構造をとる会合高分子系を扱うための理論を構築した。複数の会合基を持つ会合高分子に対する理論((2)を参照のこと)を応用して、両端部の架橋領域がAAAA-BBBBBB-AAAAのように一次元構造をもつものを扱えるようにした(Aは会合部、Bは非会合部)。会合・解離の連鎖性を考慮して、隣の会合基が会合状態にあるときのみ、その隣の会合基も会合できるものとした。また、会合状態にある会合基は、両隣のどちらか一方が会合状態にあるときだけ、自分自身も解離できるものとした。この仮定の下で動的弾性率を計算した。その結果、架橋領域の長短、および会合率の大小に応じて、動的弾性率のプロファイルが変化することが示された。会合率と解離率が同程度の大きさを持つ場合は、架橋領域の長短に関わらず、架橋領域が点とみなせる場合と同様にマクスウェル型のプロファイルを示す。一方、解離率に比べて会合率が大きいときは、架橋領域の長さの変化に対して動的弾性率プロファイルが大きく変化することが分かった。特に、最長緩和領域がマクスウェル的な挙動からはずれることが示された。この理由は、末端会合領域の連鎖性のため、架橋領域の結合寿命の分布が複雑に広がるからである。結果として、粘弾性の緩和スペクトルが単純な単一緩和からはずれるのである。

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3件)

Tsutomu Indei, "Effects of Surfactants on the Linear Rheology of Telechelic Associating Polymers", Progress in Colloid & Polymer Science, 査読有,136, 2009, p. 23-31.

Tsutomu Indei, "Rheological study of transient networks with junctions of limited multiplicity. II .Sol/gel transition and rheology", 査読有, Journal of Chemical Physics, 127, 2007, 144905.

Tsutomu Indei, "Rheological study of transient networks with junctions of limited multiplicity", 査読有, Journal of Chemical Physics, 127, 2007, 144904.

〔学会発表〕(計9件)

印出井 努・滝本淳一, "複数の会合基を持つ高分子の粘弾性", 第57回レオロジー討論会, 2009年10月5日, 宇部全日空ホテル(宇部市)

印出井 努, "テレケリック会合高分子の線形・非線形粘弾性", 第58回高分子討論会, 2009年9月18日, 熊本大学(熊本市)

印出井 努, "界面活性剤が会合高分子ネットワークのレオロジーに及ぼす効果", 田中豊一記念シンポジウム, 2008年9月12日, アルカディア市ヶ谷(千代田区)

印出井 努, "テレケリック会合高分子の粘弾性-界面活性剤添加の効果-", 第二回ソフトマター物理若手勉強会, 2008年8月21日, 東京大学(文京区)

印出井 努, "Rheological Study of Transient Gels with Junctions of Limited Multiplicity", International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, 2008年6月2日, 京都大学(京都市)

印出井 努, "会合高分子の線形粘弾性におよぼす界面活性剤の効果 II", 日本物理学会第63回年次大会, 2008年3月25日, 近畿大学(東大阪市)

印出井 努, "界面活性剤が会合高分子ゲルの線型粘弾性におよぼす効果", 第55回レオロジー討論会, 2007年11月2日, 金沢大学(金沢市)

印出井 努, "会合高分子の線形粘弾性に及ぼす界面活性剤の効果", 日本物理学会第62回年次大会, 2007年9月24日, 北海道大学(札幌市)

印出井 努, "テレケリック高分子のゾル・ゲル転移と粘弾性", 第56回高分子学会年次大会, 2007年5月31日, 京都国際会館(京都市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

印出井 努 (INDEI TSUTOMU)

山形大学・大学院理工学研究科・研究支援員

研究者番号: 30420409

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: