

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05615

研究課題名(和文)粗視化フラワーミセルモデルを用いた会合性高分子の構造形成とレオロジー

研究課題名(英文) Structure formation and rheology of associating polymers using a coarse-grained flower-micelle model

研究代表者

古賀 毅 (Koga, Tsuyoshi)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80303866

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：テレケリック会合性高分子水溶液が示す構造形成とレオロジー的性質の濃度依存性の分子機構を解明するために以下の研究を行った。「組み替え網目理論」と星型高分子の粗視化分子動力学シミュレーションから得られたミセル間相互作用に基づいて、粗視化ミセルモデルを構築し、シミュレーションの実行した。得られたデータに基づいて、パーコレーション転移、線型・非線型レオロジー、ミセルの充填構造などに関する解析を行った。更に、高分子濃度を变化させたシミュレーションを実行し、高分子濃度の変化によって引き起こされるゲル化、ミセルの相分離、結晶化の研究を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、古くから粘性調節剤や増粘剤として塗料、インク、医薬品、化粧品などの幅広い分野で用いられてきたテレケリック会合性高分子の濃度変化によって引き起こされるゲル化やミセルの充填などの構造変化とレオロジー的性質の間の関係が解明できたので、大きな学術的意義がある。また、会合性高分子を含む製品を塗布した後の乾燥過程での構造変化・物性変化を予測できるようになるので、実際に会合性高分子を使用する状況下での使用感触なども考慮した材料の設計指針の構築が可能になると期待され、産業的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：The following studies were carried out to elucidate the molecular mechanism of concentration dependence of structure formation and rheological properties exhibited by aqueous solutions of telechelic associative polymers. Based on the "Transient Network Theory" and the interactions between micelles obtained from coarse-grained molecular dynamics simulations of star-shaped polymers, a coarse-grained micelle model was constructed and simulations were performed. Based on the obtained data, we analyzed the percolation transition, linear/nonlinear rheology, packing structure of micelles, and so on. In addition, we performed simulations with varying polymer concentrations to study gelation, micelle phase separation, and crystallization caused by changes in polymer concentration.

研究分野：高分子物性理論

キーワード：会合性高分子 フラワーミセル 組み替え網目理論 レオロジー ゾル・ゲル転移

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、水素結合や疎水性相互作用のような会合相互作用により形成される高次構造(超分子構造)を巧みに操り、系の物性を制御し、新規な機能を発現しようとする試みが数多く行われている。このような会合による超分子構造の最も大きな特徴は、会合構造の崩壊・再編成が可能な点である。会合相互作用が比較的弱く、観測時間の範囲内で構造の崩壊・再編成が可能な3次元のネットワーク構造を形成する系は、特徴的なレオロジー的性質を示すことが知られている。

親水性高分子を部分的に疎水化した会合性高分子は、疎水会合による架橋点が有限時間で組み替えることが可能なネットワークを形成することにより系のレオロジー挙動を劇的に変化させるので、古くから、粘性調節剤や増粘剤として塗料、インク、医薬品、化粧品などの幅広い分野で用いられてきた。特に、水溶性高分子の両末端を疎水基で修飾した「テレケリック会合性高分子」は、一次構造が単純で会合機構が明確なので基礎研究のモデルとしてもよく用いられる。テレケリック会合性高分子水溶液では、希薄水溶液中で疎水基をコアとするフラワーミセルが形成されるが、濃度を上げるとブリッジ鎖(両端の会合基が異なるミセルのコアに会合した鎖)によりミセル間が架橋され、物理架橋ネットワークが形成される。

このような系の物性を制御するためには、一次構造を精密に設計するだけでなく、高次構造形成機構とそのダイナミクスを理解する必要がある。申請者は、会合性高分子のレオロジー的性質を理論的・計算科学的手法により精力的に研究してきた。特に組み替え網目理論を用いた研究により、テレケリック会合性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・予測が可能になった。更に、テレケリック会合性高分子に特有のシア・シックニング現象を非平衡分子動力学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。これらの方法論は、ある特定の濃度で物理架橋ネットワークが形成している状況下で物理量の切断速度依存性を議論する際には非常に有効な研究手法であったが、ミセルの空間相関を近似的にしか取り入れておらず、濃度依存性を精密に議論することは困難であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまで申請者が行ってきた会合性高分子の形成する物理ゲルの構造形成と粘弾性的性質に関する理論研究を拡張して新たな粗視化モデルを構築し、テレケリック会合性高分子水溶液が示す構造形成とレオロジー的性質、特にこれまで未解明であった濃度依存性の分子機構を解明することである。

具体的には、会合性高分子が形成するフラワーミセルを単位として系を記述し、そのミセル間でブリッジ鎖・ループ鎖間の遷移が起こるとする「粗視化フラワーミセルモデル」を構築し、このモデルを用いた計算機シミュレーションにより、濃度変化によって引き起こされるゲル化やミセルの充填などの構造変化とレオロジー的性質の間の関係を解明する。

本研究の独自性は、申請者が独自に発展させてきた会合性高分子系で有効性が実証された理論的・計算科学的手法に基づいて、それらを更に拡張することにより研究を行う点である。(1)理論の独創性：本研究の基礎となる「組み替え網目理論」は会合性高分子溶液の粘弾性挙動を定量的に予測できる理論である。同様のネットワーク理論は外国の幾つかの研究グループ[G.Marrucci(Univ. Naples)など]でも用いられているが、そこでは高分子鎖の分布関数の時間発展方程式を解く際に、末端間ベクトルの近似的な方程式を解いている。近年申請者らが明らかにしたように、会合性高分子の特異な粘弾性挙動を説明するには高分子鎖の非線形伸長効果が非常に重要であり、この場合には上記の近似は正当化できない。申請者は、解析的にも数値的にも高分子鎖の分布関数の従う時間発展方程式を厳密に解く方法を開発し、定量的予測を可能にした。このような厳密な手法で研究を行っているのは申請者らのみである。更に本研究では、この「組み替え網目理論」をループ鎖の効果を取り入れて拡張し、ダングリリング状態を遷移状態とみなして断熱近似(定常状態近似)によりダングリリング鎖の自由度を消去し、末端基のミセルからの解離という最も遅いタイムスケールに注目した時間発展方程式を導出し、これを理論的な基礎方程式とする。これは申請者が独自に開発している理論体系である。(2)シミュレーション手法の独創性：シア・シックニング現象は、会合性高分子に特徴的なレオロジー挙動であるが、現時点でこの現象を分子シミュレーションで再現できているのは、申請者が開発した計算手法だけである。本研究では更に粗視化したミセルモデルを用いるが、この場合もこれまで申請者が独自に開発してきた計算手法は有効である。

会合性高分子は、塗料、化粧品、食品などで幅広く用いられているが、本研究により濃度効果が解明されれば、会合性高分子を含む製品を塗布した後の乾燥過程での構造変化・物性変化を予測できるようになるので、実際に会合性高分子を使用する状況下での使用感触なども考慮した材料の設計指針の構築が可能になると期待される。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、以下の手順で研究を進める。

「組み替え網目理論」の拡張：「組み替え網目理論」をループ鎖の効果を取り入れて拡張し、

ダングリリング状態を遷移状態とみなして断熱近似によりダングリリング鎖の自由度を消去し、末端基のミセルからの解離という最も遅いタイムスケールに注目した時間発展方程式を導出し、これを理論的な基礎方程式とする。

ミセル間相互作用の決定：「組み替え網目理論」ではミセル間の相互作用は陽に取り扱わないので、フラワーミセルに対応したループ鎖を腕とする星型高分子の粗視化分子動力学シミュレーションを実行して、ミセル間相互作用を決定する。通常の星型高分子の場合には、よく検証された相互作用ポテンシャルが知られているので、それとの比較によりループ鎖の効果を明らかにする。また、ブリッジ鎖がミセル間相互作用に及ぼす影響についても検討を行う。

粗視化ミセルモデルの構築：、の結果に基づいて粗視化ミセルモデルを構築する。

粗視化ミセルモデルを用いたシミュレーションの実行：粗視化ミセルモデルを用いたシミュレーションを行い、パーコレーション転移、線型・非線型レオロジー、ミセルの充填構造などを研究し、特に次の点を解明する。

- ・弾性率、粘度、緩和時間の濃度依存性のベキ指数が特定の濃度で変化することが知られている。この現象のメカニズムを解明する。

- ・シア・シッキングは濃度増加と共に抑制されることが実験的に知られている。このメカニズムを解明する。

ミセルの相分離、結晶化の研究：本研究では、ミセル間相互作用を精密に決定するので、実験的に報告されているミセルの相分離や結晶化も再現することが可能であり、組み替え網目理論では全く不可能であったこれらの現象の研究を行う。具体的には、相図の作成と相転移に伴う構造形成を研究し、実験結果との比較を行う。

4. 研究成果

2019年度は、「組み替え網目理論」をループ鎖の効果を取り入れて拡張し、ダングリリング状態を遷移状態とみなして断熱近似によりダングリリング鎖の自由度を消去し、末端基のミセルからの解離という最も遅いタイムスケールに注目した時間発展方程式を導出した。また、「組み替え網目理論」ではミセル間の相互作用は陽に取り扱わないので、フラワーミセルに対応したループ鎖を腕とする星型高分子の粗視化分子動力学シミュレーションを実行して、ミセル間相互作用を研究した。

2020年度は、前年度の結果に基づいて、粗視化ミセルモデルを構築を行い、プログラムの実装を行い、シミュレーションを実行可能とした。また、粗視化ミセルモデルを用いたシミュレーションの実行：粗視化ミセルモデルを用いたシミュレーションを行い、パーコレーション転移、線型・非線型レオロジー、ミセルの充填構造などに関する解析を行った。

2021年度は、高分子濃度を变化させた大規模な計算機シミュレーションを実行し、高分子濃度の変化によって引き起こされるゲル化に関して詳細な解析を行った。また、高分子の重合度の多分散性がゲル化機構に及ぼす影響についても計算し、実験結果との比較を行った。更に、ミセルが空間的に充填する高濃度領域まで計算を実行し、充填構造がレオロジー的性質に及ぼす影響について研究した。

2022年度は、粗視化ミセルモデルを用いたシミュレーションを実行し、ミセルの相分離、結晶化の研究を行った。

本研究では、古くから粘性調節剤や増粘剤として塗料、インク、医薬品、化粧品などの幅広い分野で用いられてきたテレケリック会合性高分子の濃度変化によって引き起こされるゲル化やミセルの充填などの構造変化とレオロジー的性質の間の関係が解明できたので、大きな学術的意義がある。また、会合性高分子を含む製品を塗布した後の乾燥過程での構造変化・物性変化を予測できるようになるので、実際に会合性高分子を使用する状況下での使用感触なども考慮した材料の設計指針の構築が可能になると期待され、産業的意義も大きい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kojima Hiroyuki, Imamura Yuji, Lu Yangtian, Yamago Shigeru, Koga Tsuyoshi	4. 巻 55
2. 論文標題 Experimental and Theoretical Studies on the Phase Behavior of Aqueous Solutions of Structurally Controlled Hyperbranched Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamide)s	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7932 ~ 7944
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c01162	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ozaki Hiroto, Koga Tsuyoshi	4. 巻 152
2. 論文標題 Theory of transient networks with a well-defined junction structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 184902 ~ 184902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0003799	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計25件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐藤 菜美, 古賀 毅
2. 発表標題 両親媒性共重合体のミセル形成とセルフソーティングの分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古賀 毅
2. 発表標題 高分子の統計力学的研究
3. 学会等名 第71回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 菜美, 古賀 毅
2. 発表標題 両親媒性共重合体のミセル形成とセルフソーティングの分子機構に関する分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 菜美, 古賀 毅
2. 発表標題 両親媒性共重合体のセルフソーティングの分子シミュレーション
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 菜美, 古賀 毅
2. 発表標題 両親媒性共重合体のミセル形成とセルフソーティングの分子シミュレーション
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉山 陽, 古賀 毅
2. 発表標題 分岐した会合性高分子のネットワーク構造に関する分子シミュレーション
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴田基樹, 寺島崇矢, 古賀毅
2. 発表標題 会合性ランダム共重合体の水中における自己組織化と温度応答性ゲル化
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村直人, 古賀毅
2. 発表標題 両親媒性ブロック共重合体の膜への吸着に関する分子シミュレーション
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会 [神戸]
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 高分子学会	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 630
3. 書名 高分子材料の事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関