

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550195

研究課題名（和文） 会合高分子によるナノ粒子分散系のレオロジー制御

 研究課題名（英文） Rheology Control of Nano-particle Dispersions  
by Associating Polymers

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

研究成果の概要（和文）：球状ナノ粒子分散系の会合性高分子添加によるレオロジー制御に関しては、分子動力学シミュレーションを用いて、ゲル形成に最適のナノ粒子数と高分子鎖数の比率があることを見出した。また、高分子の剛直性がレオロジー挙動に及ぼす影響を研究し、高分子の剛直性が大きくなると、ゼロ剪断粘度が増加し、シア・シックニング現象が顕著になることを見出し、その分子機構を解明した。ナノコンポジットゲルの弾性的性質に関しては、疎視化分子シミュレーションにより一軸伸長下での力学応答の計算を行い、クレイ表面に吸着していた高分子鎖が伸長により剥がされることにより、高伸長性が発現していることを見出した。

研究成果の概要（英文）：On rheology control of spherical nanoparticle dispersions by associating polymers, we found an optimum ratio of the number of nanoparticles and polymer chains for the gel formation by molecular dynamics simulations. We also found that, by increasing the chain stiffness, the zero-shear viscosity increases, and the shear thickening behavior is enhanced. On elastic properties of nanocomposite gels, we found by coarse-grained molecular simulations that the molecular origin of the high extensibility of the nanocomposite gels is the dissociation of polymers from clay particles by uniaxial elongation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：高分子物理化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：会合高分子，ナノ粒子，レオロジー，組み替え網目理論，分子動力学シミュレーション

## 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、近年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。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

用されている。また、クレイ分散水溶液中でポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)を重合して作成したナノコンポジットゲルは、これまでにない高強度、高延伸性を示すことが報告されている。これらの特異な粘弾性的性質はナノ粒子と高分子間に働く水素結合などの引力的相互作用による構造形成に起因していると考えられる。

理論・シミュレーションの視点からは、原子レベルから巨視的スケールまでを、種々の計算手法で繋ぐマルチスケールシミュレーションによる研究が近年精力的に行われている。このような手法では、例えば原子レベルでナノ粒子と高分子の相互作用を決定し、それを用いてDPD(Dissipative Particle Dynamics)法などでメゾスケールの計算を行い、そこで得られた弾性率などの数値を用いて、有限要素法により巨視的な材料物性を計算する。これは一見理想的な手法のように見えるが、この手法で特異な粘弾性挙動を再現し、分子機構を解明したという報告はない。これは、疎視化の過程で応力に最も重要な寄与をしている高分子とナノ粒子の会合構造や高分子鎖のコンフォメーションの情報が平均化されてしまい、巨視的挙動に正しく反映されていないことが原因であると考えられる。

一方研究代表者は、ゲルの弾性的性質、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、研究代表者らが発展させてきた「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。

また、シミュレーションについては、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・シッキング現象を非平衡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。

ナノ粒子分散高分子系の特異な粘弾性挙動の分子論的起源を解明し、それを制御するためには、ナノ粒子と高分子が形成する構造とそのダイナミクスを理解する必要があるが、粒子と高分子間の引力的相互作用を会合とみなせば、研究代表者がこれまでの研究で用いてきた理論・シミュレーション法をナ

ノ粒子/高分子混合系に直接適用可能であると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究は、研究代表者が会合性高分子の形成する物理ゲルの粘弾性的性質を研究するために発展させてきた「組み替えネットワーク理論」と分子動力学シミュレーション(Molecular Dynamics for Associating Polymers: MDAP)法をナノ粒子が分散した高分子系に適用し、ナノ粒子分散高分子系において発現する特徴的な粘弾性的性質(ナノコロイド分散系への会合高分子添加による粘性調節、ナノコンポジットゲルにおける高強度、高延伸性など)の分子機構を解明し、そのレオロジー挙動を制御しようとするものである。これにより、新規ナノ粒子分散高分子系を設計する際に有用な設計指針の構築が可能になると期待される。

本研究課題では以下に挙げる2つのテーマに焦点を絞って研究を行う。

<目標 1:球状ナノ粒子分散系の会合性高分子添加によるレオロジー制御> 球状ナノ粒子分散系に会合高分子を添加した場合の粘性調節の分子機構を解明する。具体的には、まず理論・分子動力学シミュレーションにより、球状ナノ粒子/会合高分子混合系の剪断流動下での粘弾性的性質(線形粘弾性、定常粘性率)を計算し、特徴的な粘弾性挙動発現の分子論的機構を解明する。この知見を基にレオロジー制御を行うための手法(分子構造の設計指針や実験条件の設定方法)を確立する。

<目標 2:ナノコンポジットゲルの高性能弾性挙動の発現機構の解明> クレイ高分子ナノコンポジットゲルにおいて発現する高強度、高延伸性の分子機構を解明する。具体的には、円盤状ナノ粒子/高分子混合系のゲルの構造と一軸伸長下での応力・歪関係を理論・MDシミュレーションにより計算する。特に、一軸伸長下でのゲルの構造変化とそれが力学応答に及ぼす影響を調べ、これを基に高強度、高延伸性が発現する分子メカニズムを解明する。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、これまでに研究代表者が会合高分子の粘弾性挙動を研究するために発展させてきた「組み替え網目理論」を、ナノ粒子/高分子混合系に適用し、粘弾性挙動を解析する。理論では、弾性的に有効な鎖の末端ベクトルの分布関数が従う時間発展方程式を解析的、数値的に厳密に解き、ナノ粒子からの寄与も考慮して、応力を計算する。理論で用いたモデル及び計算結果の検証を行うために、同様の系に対して分子動力学シミュレーションを行う。必要であればシミュレーションで得られた情報を理論モデルに

フィードバックし、理論計算を精密化する。理論と実験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し、その制御を可能とする。また、これにより理論計算の有効性を実証し、ナノ粒子/高分子混合系のレオロジー予測の理論的基盤を構築する。

#### 4. 研究成果

平成 22 年度は、次の 3 つの研究を行った。

(1) 本研究の基礎となる「組み替え網目理論」を発展させることを目的として、会合高分子溶液の法線応力効果に関する理論解析を行った。この結果、第 1 法線応力差係数のシックニングと第 2 法線応力差係数の符号反転が、粘性率のシア・シックニングと同様の分子機構で起こることを見出した。第 1 法線応力差係数に関する理論と実験の比較を行い、両者が定量的に一致することを示した。本研究により、組み替え網目理論が高い計算精度が要求される法線応力効果の理論研究にも有効であることが示された。

(2) 球状ナノ粒子分散系の会合性高分子添加によるレオロジー制御

分子動力学法をナノ粒子が分散した高分子系に適用し、ナノ粒子と高分子鎖の比率を変えて、ゾル・ゲル転移を計算し、ゲル形成に最適の比率があることを見出した。また、高分子の剛直性がゾル・ゲル転移、レオロジー挙動に及ぼす影響を研究した。高分子の剛直性が大きくなると、ゼロ剪断粘度が増加し、シア・シックニング現象が顕著になることを見出し、その分子機構を解明した。

(3) クレイナノコンポジットゲルの弾性的性質の予備的計算

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す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、一軸変形下での力学応答の予備的計算を行った。

平成 23 年度は、次の 2 つの研究を行った。

(1) 「クレイナノコンポジットゲルの弾性的性質」昨年度開発したクレイナノコンポジットゲルに対する疎視化分子シミュレーションプログラムを用いて、クレイナノコンポジットゲルの構造と弾性的性質の研究を行った。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、一軸伸長下での力学応答の計算を行った。この結果、クレイ表面に吸着していた高分子鎖が伸長により剥がされることにより、高伸長性が発現していること

が分かった。

クレイナノコンポジットゲルの高弾性・高伸長性の分子論的起源に関しては、実験的に多くの研究が行われているが、本研究で得られたゲルの構造と弾性的性質の関係は、その分子機構を解明するのに必要不可欠な情報なので、これらの結果は非常に重要である。(2) 「PNIPAM 鎖の感熱性が粘弾性的性質に及ぼす影響」

クレイナノコンポジットゲルではクレイ間を poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) が繋いでゲルを形成しているので、PNIPAM 鎖の感熱性が粘弾性挙動に与える影響を検討した。具体的には、両末端疎水化 PNIPAM (tel-PNIPAM) 水溶液のレオロジー的性質を、PNIPAM の感熱性を考慮して組み替えネットワーク理論を拡張し、理論的に研究した。この結果、実験結果（温度上昇による弾性率と緩和時間の減少、急激なシア・シックニング現象など）を拡張した組み替え網目理論により定量的に記述できることが分かった。

両末端疎水化高分子のレオロジーはこれまで数多く研究されてきたが、ミドル鎖の感熱性を取り入れた研究はなく、本研究の成果は画期的である。また、本研究で得られた知見は、今後クレイナノコンポジットゲルの弾性挙動の温度変化を理論的に記述する際に極めて有用である。

平成 24 年度は、クレイナノコンポジットゲルの弾性的性質に関する以下の研究を行った。前年度までに開発した分子シミュレーションプログラムを用い、クレイナノコンポジットゲルの弾性的性質の計算を、精密化した相互作用ポテンシャル関数を用いて行った。シミュレーションでは、クレイ濃度と高分子濃度を系統的に変えながら、等方膨潤や一軸伸長などの様々な変形下で、ネットワークの弾性的性質、ゲルの構造、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変形下での応力との関係に注目して、詳細に解析した。一軸伸長下での力学応答の計算と構造変化の解析を行った結果、以下のことが分かった。

(1) 伸長により、クレイ面の法線が伸長方向と垂直になる方向へのクレイの配向が起こる。この結果は、中性子散乱による実験結果と一致している。

(2) クレイと高分子の会合の解離頻度は伸長度が 3 から 4 付近まで増加し、その後一定になる。

(3) 解離した会合のほとんどは伸長の間に応力があまり大きくならない配置で再結合する。この結果、クレイと高分子の総会合数は伸長前後でほとんど変化しない。本研究の結果得られた、クレイナノコンポジットゲルの示す高強度、高伸長性という特徴的な物性の

発現機構は、以下の通りである。クレイナノコンポジットゲルの高伸長性は、応力が集中した領域で高分子とクレイ間の会合が解離すること((2)のプロセス)により発現していると考えられる。しかし、この効果だけでは架橋が少なくなり、ネットワーク自体は弱くなってしまう。(3)の再結合のプロセスにより、ネットワーク全体の安定性が保たれることによりゲルの強度が維持され、高強度が高伸長性と同時に実現されるというクレイナノコンポジットゲル特有の性質が発現する。

#### 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 8 件)

①QIU XingPing, KOGA Tsuyoshi, TANAKA Fumihiko & WINNIK Françoise M., New insights into the effects of molecular weight and end group on the temperature-induced phase transition of poly(*N*-isopropylacrylamide) in water, SCIENCE CHINA Chemistry, 査読有、Vol. 56, No. 1, 2013, 56-64

DOI: 10.1007/s11426-012-4781-9

②Isamu Kaneda, Tsuyoshi Koga, and Fumihiko Tanaka, Rheological properties of physical gel formed by hydrophobically modified urethane ethoxylate (HEUR) associative polymers in methanol-water mixtures, Rheologica Acta, 査読有、51, 2012, 89-96

DOI: 10.1007/s00397-011-0571-0

③Koki Yoshizawa, Tohiro Okuzono, Tsuyoshi Koga, Tomohiro Taniji, and Junpei Yamanaka, Exclusion of Impurity Particles during Grain Growth in Charged Colloidal Crystals, Langmuir, 査読有、Vol. 27, No. 22, 2011, pp 13420-13427

DOI: 10.1021/la202899v

④Fumihiko Tanaka, Tsuyoshi Koga, Isamu Kaneda, and Fran.coise M. Winnik, Hydration, phase separation and nonlinear rheology of temperature-sensitive water-soluble polymers, Journal of Physics : Condensed Matter, 査読有、Vol. 23, No. 28, 2011, 284105 1-7

DOI: 10.1088/0953-8984/23/28/284105

⑤古賀毅、田中文彦、会合高分子ダイナミックスの理論・シミュレーション、高分子、査読無、Vol. 60, No. 4, p186-189

<http://main.spsj.or.jp/c5/kobunshi/kobu2011/1104.html#186>

⑥Fumihiko Tanaka, Tsuyoshi Koga, Hiroyuki Kojima, Na Xue, and Fran.coise M. W

innik, Preferential Adsorption and Co-nonsolvency of Thermoresponsive Polymers in Mixed Solvents of Water/Methanol, Macromolecules, 査読有、vol. 44, No. 8, 2011, pp 2978-2989

DOI: 10.1021/ma102695n

⑦Fumihiko Tanaka, Tsuyoshi Koga, Hiroyuki Kojima and Fran.coise M. Winnik, Hydration and phase separation of temperature-sensitive water-soluble polymers, Chinese Journal of Polymer Science, 査読有、vol. 29, No. 1, 2011, pp 13-21

DOI: 10.1007/s10118-010-1018-2

⑧Tsuyoshi Koga, Fumihiko Tanaka, Ryuei Motokawa, Satoshi Koizumi, and Fran.coise M. Winnik, Theoretical Modelling of Hierarchically Associated Structures in Hydrophobically Modified PNIPAM Aqueous Solutions on the Basis of a Neutron Scattering Study, Macromolecular Symposia, 査読有、vol. 291-292, 177-185

DOI: 10.1002/masy.201050521

[学会発表] (計 4 3 件)

①Tsuyoshi Koga, Structure Formation and Rheology of Associating Polymers, 5th International Symposium on Polymer Materials Science (ISPMS'12) & 8th Osaka University Macromolecular Symposium (OUMS'12)、2012年11月10日、Osaka University, Toyonaka, Osaka, Japan

②古賀毅、会合高分子の構造形成とレオロジー、平成 24 年度繊維学会秋季研究発表会、2012 年 9 月 25 日、福井大学

③古賀毅、理論・シミュレーションによる網目構造と弾性有効鎖、田中豊一記念シンポジウム 2012、2012 年 6 月 30 日、酪農学園大学

④古賀毅、剪断流動下における会合高分子のコンフォメーション転移とシア・シックニング、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 29 日、パシフィコ横浜

⑤古賀毅、田中文彦、テレケリック会合高分子の構造形成とレオロジー、第 9 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム、2012 年 1 月 6 日、京都大学福井謙一記念研究センター

⑥古賀毅、田中文彦、前田朋子、吉田奈央、四方俊幸、遊佐真一、WINNIK Françoise M.、テレケリック PNIPAM の感熱性とレオロジー-I 応力成長と非線形レオロジー、第 60 回高分子学討論会、2011 年 9 月 28 日、岡山大学

⑦古賀毅、田中文彦、前田朋子、四方俊幸、Winnik Françoise M.、テレケリック PNIPAM の感熱性とレオロジー、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 27 日、大阪国際会議場

⑧古賀毅、田中文彦、前田朋子、四方俊幸、

F. M. Winnik、テレケリック PNIPAM の感熱性とレオロジー、田中豊一記念シンポジウム 2010、2010 年 11 月 20 日、京都大学

⑨古賀毅、田中文彦、前田朋子、四方俊幸、F. M. Winnik、テレケリック PNIPAM の感熱性とレオロジー、第 58 回レオロジー討論会、2010 年 10 月 4 日、仙台国際センター

⑩Tsuyoshi Koga、Rheology of Transient Networks of Telechelic Associating Polymers、International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter 2010、2010 年 8 月 17 日、奈良県新公会堂

⑪T. Koga and F. Tanaka、Rheology of Transient Networks in Telechelic Associating Polymers、5th Pacific Rim Conference on Rheology (PRCR-5)、2010 年 8 月 6 日、北海道大学

⑫古賀毅、田中文彦、安中雅彦、Winnik Françoise、テレケリック PNIPAM フラワーミセル充填系の感熱性とレオロジー、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 27 日、パシフィコ横浜

## 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