

平成 30 年 5 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03865

研究課題名(和文) 絡み合い高分子の化学構造と伸長特性の相関解析

研究課題名(英文) Interplay between chemical structure and elongational behavior of entangled polymers

研究代表者

渡辺 宏 (Watanabe, Hiroshi)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：90167164

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：高分子の粘弾性緩和は、ずり変形下では化学構造に依らず普遍的であるが、伸長変形下では普遍性の破れを示す。本研究では、種々のパラ置換基を持つポリスチレン誘導体のメルト系に対して伸長レオロジー測定を行い、普遍性の破れの詳細を検討した。その結果、大きな置換基は、隣接高分子鎖の配向相関を緩めて鎖の伸長・配向に由来する摩擦減少を抑制し、普遍性の破れをもたらすこと、この摩擦減少は各時刻の鎖形態を反映する応力のみでは決まらず、遅延型の時間依存性を示すことなどの新規な知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Viscoelastic relaxation of polymers is insensitive to their chemical structure and thus universal under shear, but this universality vanishes under elongation. This study conducted elongational rheological measurements for model polymers having a polystyrene (PS) backbone but with various side groups at the para position of the phenyl group of PS, thereby investigating this breakdown of the universality. It turned out that a larger side group weakens the inter-chain orientational correlation to suppress reduction of the segmental friction of oriented/stretched chains (thereby breaking the universality) and that this friction reduction is not uniquely determined by the stress reflecting the chain conformation at each moment but exhibits retardation possibly due to retarded adjustment of orientation/stretch to the environment.

研究分野：レオロジー, 高分子物理学

キーワード：高分子メルト 伸長挙動 歪み硬化 歪み軟化 摩擦減少

1. 研究開始当初の背景

ずり変形下の高分子の粘弾性緩和は、鎖 1 本あたりの絡み合い点数や最長緩和時間で規格化した流動速度などの少数のパラメータで決定され、化学構造が異なる高分子種であってもこれらのパラメータ値が共通であれば普遍的な緩和挙動が観察される。一方、Huang らの研究¹⁾は、伸長変形下では普遍性が破れることを示す。しかし、この普遍性の破れの原因は十分には理解されていなかった。

2. 研究の目的

本研究は、化学構造が伸長挙動に与える効果、すなわち上記の普遍性の破れ、の詳細を検討することにある。特に、鎖の配向・伸長に伴うセグメント摩擦の低下と鎖の化学構造の関連を明らかにすることが最も重要な目的である。

3. 研究の方法

ポリスチレンを基本骨格とし、フェニル基のパラ位に置換基を持つ一連のモデル高分子のメルト系に対して伸長レオロジー測定を行った。その結果を解析して、鎖の化学構造が伸長挙動に与える効果を明らかにした。特に、Kuhn セグメント分子量が既知のポリスチレン、ポリ(*p-tert*-ブチルスチレン)については、非線形バネ-ビードモデルとの対比から、鎖の配向・伸長に伴うセグメント摩擦低下の特徴を検討した。

4. 研究成果

4-1. データの概観

ポリ(*p*-エチルスチレン) (PEtS)、ポリ(*p*-メチルスチレン) (PMeS)、ポリスチレン (PS)、ポリ(*p-tert*-ブチルスチレン) (PtBS) 試料の定常伸長粘度 η_E の歪み速度 ($\dot{\epsilon}$) 依存性を、フィラメント-ストレッチ・レオメータ (VADER1000, Rheo-Filament 社製) を用いて測定した。測定温度は各試料のガラス転移温度より 15-30°C だけ高い温度とし、得られた η_E データを線形域の伸長粘度 η_{E0} ($= 3\eta_0$; η_0 はゼロずり粘度) で規格化した。線形域の最長緩和時間 τ_1^{eq} で規格化した歪み速度 $Wi = \dot{\epsilon}\tau_1^{eq}$ に対する η_E/η_{E0} 比の依存性を試料間で比較した結果を図 1 に示す。試料コード末の数字は分子量を 1000 単位で表す。また、図中の太い線は、後述のモデルに基づく解析の結果である。

図 1 のいずれの試料についても Wi の増加と共に η_E/η_{E0} 比は一旦増加し、その後、減少している。この歪み硬化から歪み軟化へのクロスオーバー挙動は各試料で異なり、 η_E/η_{E0} 比の最大値 (すなわち歪み硬化の最大強度) は、PS と PMeS で同程度、PEtS ではやや大きく、PtBS についてはさらに大きくなって

いる。この結果から、伸長挙動は鎖の化学構造に依存し、ずり変形下のような普遍性を示さないことが確認される。さらに、歪み硬化の強度が置換基の大きさと共に増加する (PS ~ PMeS < PEtS < PtBS) ことから、置換基が通常の溶媒と同様の効果¹⁾をもたらすことが示唆される。すなわち、メルト系では、鎖の配向・伸長に伴ってセグメント摩擦が減少することが示唆されているが^{2,3)}、運動性の高い溶媒分子は鎖近傍の配向を減少させて摩擦低下を抑制し、その結果、歪み硬化性を高めると考えられている¹⁻³⁾。エチル基や *tert*-ブチル基のように大きな置換基も、同様に鎖近傍の配向減少をもたらす、その結果、摩擦低下を抑制したものと考えられる。

同様の摩擦低下の抑制は、原理的にはずり流動下でも起こると考えられる。しかし、通常のずり速度の範囲では鎖の伸長の程度は小さく、摩擦低下を観察するには至っていない。本研究で用いた PtBS のように摩擦減少抑制効果の高い高分子系について高速ずり測定を行えば、この抑制効果に基づくずり粘度の歪み硬化が検出可能であると思われる。この測定は今後の課題である。

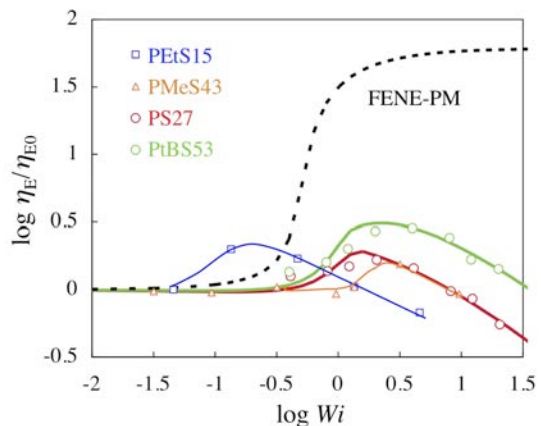


図 1 モデル高分子の定常伸長粘度の歪み速度依存性

4-2. FENE-PM モデルとの比較

図 1 は、鎖の置換基が摩擦減少を抑制し、そのため、伸長特性に高分子の化学的個性が反映されることを世界で初めて実証したものである。この摩擦減少をさらに詳細に検討するために分子モデルとの比較を行った。その結果を以下にまとめる。

高分子鎖は有限の骨格長を持つので、鎖の伸長が顕著となる高速流動下では鎖の伸長硬化を考慮したモデルが必要となる。このようなモデルの中で最も単純なモデルは、伸長限界を持つバネと摩擦小球よりなる非線形バネ-ビードモデル (FENE-PM モデル)⁴⁾ であり、鎖の緩和モードに付随する応力成分の

構成方程式 (時間発展方程式) が既に定式化されている。本研究では、鎖の配向・伸長に由来する摩擦減少を組み込むことでモデルを修正した。歪み速度 $\dot{\epsilon}$ の伸長を z 方向に印加する場合、修正モデルの構成方程式は

$$\dot{\sigma}_{j,xx} = - \left\{ \frac{X}{r_x \tau_j^{eq}} + \dot{\epsilon} - \frac{\dot{X}}{X} \right\} \tilde{\sigma}_{j,xx} + \dot{\epsilon} - \frac{\dot{X}}{X} \quad (1)$$

$$\dot{\sigma}_{j,zz} = - \left\{ \frac{X}{r_z \tau_j^{eq}} - 2\dot{\epsilon} - \frac{\dot{X}}{X} \right\} \tilde{\sigma}_{j,zz} - 2\dot{\epsilon} - \frac{\dot{X}}{X} \quad (2)$$

となる。 $\tilde{\sigma}_{j,zz}$, $\tilde{\sigma}_{j,xx}$ は j 番目の緩和モードに付随した応力テンソルの zz および xx 成分を因子 νkT (ν は鎖の数密度, k は Boltzmann 定数, T は絶対温度) で規格化した量であり, τ_j^{eq} は平衡状態における j 番目のモードの緩和時間である。 X は鎖の伸長に伴うバネの歪み硬化 (弾性増加) を表す FENE 因子であり, 規格化応力成分 $\tilde{\sigma}_{j,zz}$, $\tilde{\sigma}_{j,xx}$ と Kuhn セグメント長 b , 鎖あたりの摩擦小球数 N を用いて

$$X = 1 - \frac{1}{(b+3)(N-1)} \sum_{j=1}^{N-1} (2\tilde{\sigma}_{j,xx} + \tilde{\sigma}_{j,zz}) \quad (3)$$

と表される。また, 式 (1), (2) の r_x, r_z は

$$r_x = \frac{\zeta_x}{\zeta_{eq}}, \quad r_z = \frac{\zeta_z}{\zeta_{eq}} \quad (4)$$

と定義され, 伸長流動下における x, z 方向の摩擦係数 ζ_x, ζ_z が平衡時の等方的摩擦係数 ζ_{eq} に比べてどの程度減少しているかを表す。

摩擦係数比 r_x, r_z が既知であれば, 式 (1) ~ (3) を連立させて解いて $\tilde{\sigma}_{j,zz}$, $\tilde{\sigma}_{j,xx}$ と X を計算し, さらに規格化伸長応力 $\tilde{\sigma}_E$ を以下のように算出できる。

$$\tilde{\sigma}_E = \sum_{j=1}^{N-1} (\tilde{\sigma}_{j,xx} - \tilde{\sigma}_{j,zz}) \quad (5)$$

本研究では, 式 (3) が陽に含む Kuhn セグメントについて分子量 M_k が既知の PS ($M_k = 900$), PtBS ($M_k = 1500$) を対象とし, r_x, r_z を試行関数として, 図 1 の η_E/η_{E0} データの記述を試みた。定常流動状態では, 全ての量が時間に依存しないので, r_x, r_z を規格化伸長応力 $\tilde{\sigma}_E$ の関数であると考えて良い。この考えに基づき, r_x, r_z について試行を繰り返した結果, 図 2 に示す r_x, r_z から計算される η_E/η_{E0} 比 (図 1 の太い実線) が η_E/η_{E0} データと相当良く一致することが見出された。

図 1 の太い点線は摩擦減少を考慮しない (未修正) FENE-PM モデルによる計算結果である。この結果と摩擦減少を考慮した計算結果 (太い実線), データを比較すれば, 中速流動域の歪み硬化は主に鎖の伸長硬化を反映し, 高速流動域の歪み軟化は摩擦減少に由来する伸長の鈍化 (伸長硬化の抑制) を反映する事が示唆される。

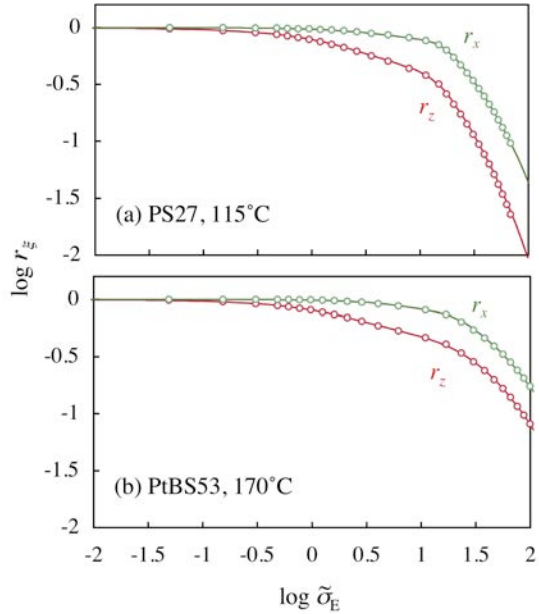


図 2 モデル計算に用いた摩擦係数比

上記の結果は, 一見, PS, PtBS の伸長挙動が修正 FENE-PM モデルで記述できることを示すように見える。しかし, 式 (1)~(5) に含まれる量が時間に依存する場合についても, モデルを検証する必要がある。この観点から, 伸長流動開始後の応力成長および流動停止後の応力緩和過程におけるデータをモデル計算の結果と比較した。その結果を図 3, 4 に示す。

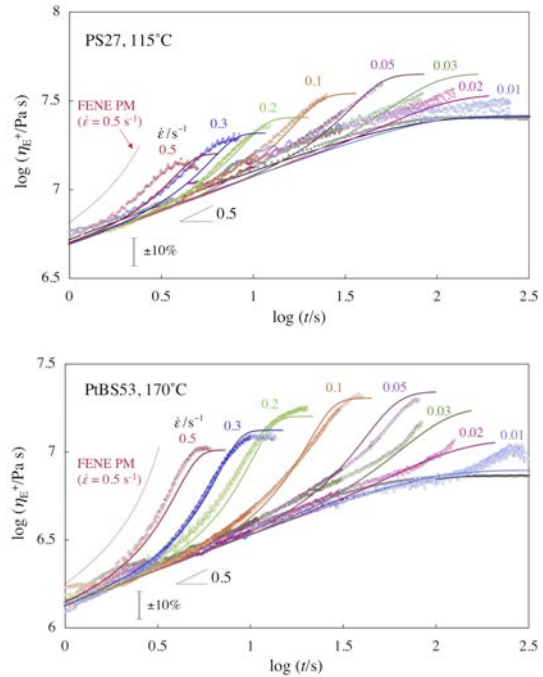


図 3 PS, PtBS の粘度成長関数とモデルの比較

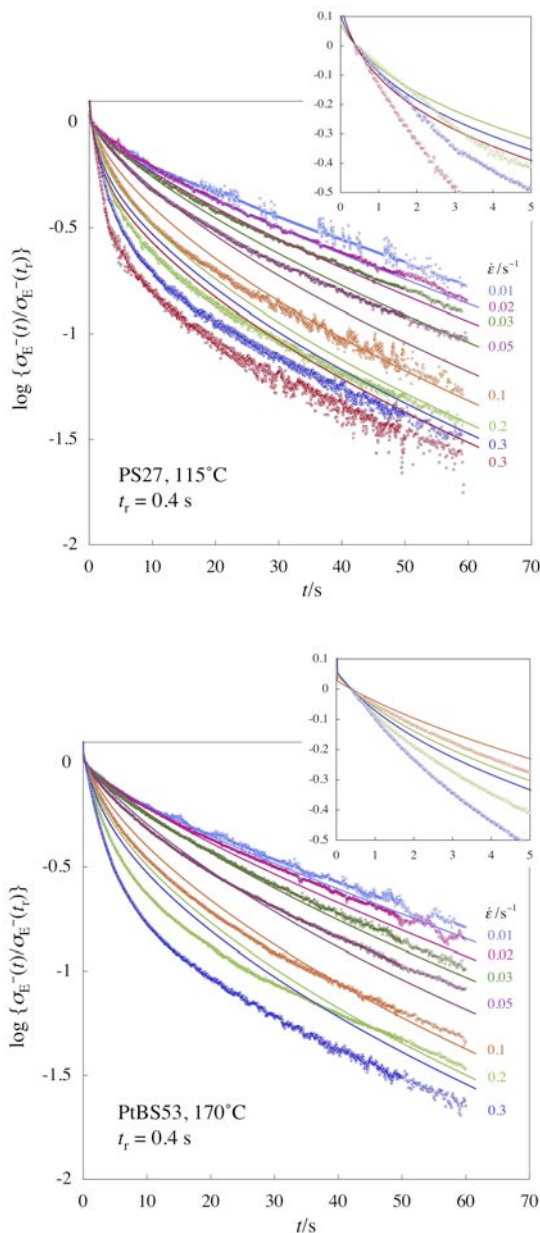


図4 PS, PtBS の応力緩和挙動とモデルの比較

図3の太い実線は、摩擦係数比 r_x, r_x が規格化伸長応力 $\tilde{\sigma}_E$ のみで決まり (図2), r_x, r_x の時間発展が $\tilde{\sigma}_E$ の時間発展に完全に追従すると仮定して計算した粘度成長関数 η_E^+ である。定常伸長粘度 $\eta_E (= [\eta_E^+]_{t \rightarrow \infty})$ が歪み硬化を示す中速流動域 (図1参照) において、モデルは PS, PtBS の応力成長挙動をかなり良好に記述する (図3)。しかし、PS について、 η_E が強い歪み軟化を示して線形域の η_{E0} より小さくなる高速流動域 ($\dot{\epsilon} > 0.2 \text{ s}^{-1}$) で観測される応力成長はモデル計算よりかなり速い。PtBS については、実験に用いた最高歪み速度 ($\dot{\epsilon} = 0.5 \text{ s}^{-1}$) においても η_E は η_{E0} より大きく、PS で観察されたような強い歪み軟化域に至っていないので、モデルは全 $\dot{\epsilon}$ 域の応力成長をかなり良好に記述している。

PS について観測される“速い”応力成長は、定性的には、摩擦減少が起こらない場合の FENE 挙動 (図3中の赤い細線) に近いことから、高速流動域では摩擦係数比 r_x, r_x の過渡的減少が $\tilde{\sigma}_E$ の成長より遅れて起こることが示唆される。

同様の遅れは、流動停止後の応力を時間に対して片対数プロットした図4でも観察される。片対数プロットでは緩和曲線の勾配が緩和速度を表すことを念頭において図4を検討すれば、inset が示すように、短時間域のモデルの応力緩和曲線 (図中太線) は下向きに大きく凸となり、時間経過と共に緩和速度が著しく減少していることがわかる。この挙動は、速い流動下で大きく減少していた r_x, r_x が流動停止後に速やかに回復し、緩和の“減速”をもたらすことを意味する。一方、PS, PtBS の短時間域の緩和曲線の勾配は時間が経過してもあまり大きく変化せず、モデルのような急激な減速は観察されない。この結果は、PS, PtBS の摩擦の回復がモデルに比べて遅いことを示唆する。この遅い摩擦回復 (速い緩和の維持) のために、PS, PtBS の長時間域の応力はモデルに比べて小さくなるが、摩擦が十分に回復する長時間において、応力緩和速度 (緩和曲線の傾き) はモデルの緩和速度に漸近している。

4-3. 結論

本研究の結果から、PS, PtBS の摩擦係数比はそれ自体の特徴的時間で遅延・回復を示し、規格化伸長応力 $\tilde{\sigma}_E$ に完全には追従していないこと、すなわち、摩擦係数比は $\tilde{\sigma}_E$ のみでは決定されていないことが示唆される。 $\tilde{\sigma}_E$ の時間発展は、個々の高分子鎖の形態変化と完全に対応している。^{4,5)} 従って、 $\tilde{\sigma}_E$ に完全には追従しない摩擦係数比の時間変化は、多数の高分子が協同的に作り出す配向・伸長場の時間発展を反映する可能性が高い。高分子鎖に対して現象論的に定義される摩擦係数がこのような協同性を反映する可能性は、これまでの理論研究ではあまり着目されていない。この可能性について、今後の理論研究の進展が強く望まれる。

<引用文献>

- 1) Q. Huang et al., *A C S Macro Letters* **2013**, *2*, 741-744.
- 2) Ianniruberto, et al., *Macromolecules* **2012**, *45*, 8058-8066.
- 3) Yaoita et al., *Macromolecules* **2012**, *45*, 2773-2782.
- 4) Wedgewood et al., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1991**, *40*, 119-139.
- 5) H. Watanabe, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 1253-1403.

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 19 件)

- 1) H.Watanabe, Y.Matsumiya, and Y.Kwon, "Dynamics of Rouse Chains undergoing Head-to-Head Association and Dissociation: Difference between Dielectric and Viscoelastic Relaxation", *J. Rheol.* **2017**, *61*, 1151-1170. DOI:10.1122/1.4997579 査読有
- 2) O.M.Kwon, H.Watanabe, K.H.Ahn, and S.J. Lee, "Growths of mechanical elasticity and electrical conductance of graphene nanoplatelets/poly(lactic acid) composites under strong electric field: Correlation with time evolution of higher order structure of graphene nanoplatelets", *Rheol. Acta* **2017**, *56*, 871-885. DOI: 10.1007/s00397-017- 1042-z 査読有
- 3) H.Watanabe and Y.Matsumiya, "Revisit the Elongational Viscosity of FENE Dumbbell Model", *J. Soc. Rheol. Jpn* **2017**, *45*, 185-190. DOI:10.1678/rheology.45.185 査読有
- 4) Y.Matsumiya, H.Watanabe, O.Urakawa and T.Inoue, "Experimental Test for Viscoelastic Relaxation of Polyisoprene Undergoing Monofunctional Head-to-Head Association and Dissociation", *Macromolecules* **2016**, *49*, 7088-7095. DOI:10.1021/acs.macromol.6b01313 査読有
- 5) Y.Kwon, Y.Matsumiya, and H.Watanabe, "Viscoelastic and Orientational Relaxation of Linear and Ring Rouse Chains Undergoing Reversible End-Association and Dissociation", *Macromolecules* **2016**, *49*, 3593-3607. DOI:10.1021/acs.macromol.6b00424 査読有
- 6) S.Ankiewicz, H.Orbey, H.Watanabe, H. Lentzakis, and J.Dealy, "On the use of continuous relaxation spectra to characterize model polymers", *J. Rheol.* **2016**, *60*, 1115-1120. DOI:10.1122/1.4960334 査読有
- 7) Y.Matsumiya, N.Rakkapao, and H.Watanabe, "Entanglement Length in Miscible Blends of cis-Polyisoprene and Poly(*p*-*tert*-butylstyrene)", *Macromolecules* **2015**, *48*, 7889-7908. DOI:10.1021/acs.macromol.5b01866 査読有
- 8) H.Watanabe, Y.Matsumiya, Y.Masubuchi, O. Urakawa, and T.Inoue, "Viscoelastic Relaxation of Rouse Chains undergoing Head-to-Head Association and Dissociation: Motional Coupling through Chemical Equilibrium", *Macromolecules* **2015**, *48*, 3014-3030. DOI:10.1021/acs.macromol.5b00409 査読有
- 9) H.Watanabe, Y.Matsumiya, and T.Inoue, "Revisit the Stress-Optical Rule for Entangled Flexible Chains: Overshoot of Stress, Segmental Orientation, and Chain Stretch on

Start-up of Flow", *J. Soc. Rheol. Jpn* **2015**, *43*, 105-112. DOI:10.1678/rheology.43.105 査読有

[学会発表] (計 41 件)

- 1) H.Watanabe and Y.Matsumiya, "Uniaxial Elongational Behavior of Unentangled Polymer Melts", *APS March Meeting*, 2018.
- 2) H.Watanabe, Y.Matsumiya, and Y.Kwon, "Dynamics of Rouse Chains undergoing Head-to-Head Association and Dissociation: Difference between Dielectric and Viscoelastic Relaxation", *Soc. Rheol. 89th Annual Meeting*, 2017.
- 3) Y.Matsumiya and H.Watanabe, "Extensional Viscosity of Unentangled Polymer Melts", *11th Annual European Rheol. Conf.*, 2017.
- 4) H.Watanabe and Y.Matsumiya, "Viscoelastic Relaxation of Mono-functionally End-Associating Rouse Chains: Experimental Test", *APS March Meeting*, 2017.
- 5) H.Watanabe, Y.Matsumiya and Y.Kwon, "Viscoelastic and orientational relaxation of linear and ring Rouse chains undergoing reversible end- association and dissociation", *Soc. Rheol. 88th Annual Meeting*, 2017.
- 6) H.Watanabe and Y.Matsumiya, "Nonlinear Stress Relaxation of Miscible Polyisoprene/Poly(*p*-*tert*-butylstyrene) Blends in Pseudo-monodisperse State", *17th International Congress on Rheology*, 2016.
- 7) H.Watanabe and Y.Matsumiya, "Entanglement Length in Miscible Blends of cis-Polyisoprene and Poly(*tert*-butylstyrene)", *APS March Meeting*, 2016
- 8) H.Watanabe, "Slow dynamics of components in miscible polymer blends" (Bingham Award 受賞講演), *Soc. Rheol. 87th Annual Meeting*, 2015

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ <http://rheology.minority.jp/jp/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
渡辺 宏 (WATANABE, Hiroshi)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号：90167164
- (2) 研究分担者
松宮 由実 (MATSUMIYA, Yumi)
京都大学・化学研究所・准教授
研究者番号：00378853