

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2021～2023
課題番号：21H01986
研究課題名(和文) 会合性高分子の分子運動理論とその実証：絡み合い緩和モードに対する解離平衡の影響

研究課題名(英文) Molecular Dynamics of Associative Polymers and Its Experimental Validation: Effect of Dissociation Equilibrium on Entanglement Relaxation Modes

研究代表者
松宮 由実 (Matsumiya, Yumi)
京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：00378853
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：1) 金属イオンを介した星型多量会合体の粘弾性、誘電緩和を調査。理論解析により、その結果は形態相互転写と運動相関の帰結であることを示した。2) カルボン酸ナトリウム(COONa)とスルホン酸ナトリウム末端基を持つ直鎖アイオノマーの非線形応力緩和を調査。COONaアイオノマーの大変形後の速やかな構造回復挙動は構造不均一性に起因すると示唆。3) 枝鎖端に会合基を持つ星型鎖の解析で、ひずみによる会合の破壊と再形成が応力緩和に与える影響を調査。中程度のひずみでは時間ひずみ分離可能で、大ひずみではおそらく系が降伏することが示唆。この解析結果は、末端会合性星型鎖の過渡ゲルの予備実験結果と良好に一致した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
星型多量会合体の粘弾性緩和と誘電緩和の挙動の違いを理論的、実験的に解明することで、より複雑な高分子系の動的特性の理解の進展につながった。これにより、高分子物理学の分野で理論の改良/確立が期待される。会合系網目の力学挙動解析は、分子レベルでの相互作用とその結果として生じるマクロな材料特性の理解を深める。特に非線形応力緩和挙動の解析は、材料の破壊/再生メカニズムに関する研究の基盤ともなる。この知見は、より複雑な高分子ネットワークの力学挙動の理解に寄与し、新規高機能性材料の設計の指針ともなる。

研究成果の概要(英文)：1) Viscoelasticity and dielectric relaxation of star-shaped multiaggregates mediated by metal ions were investigated. Theoretical analysis showed that the results are a consequence of the mutual transfer of conformation and kinetic correlations; 2) Investigation of non-linear stress relaxation in linear chain ionomers with sodium carboxylate (COONa) and sodium sulphonate end groups, suggesting that the rapid structural recovery behavior of COONa ionomers after large deformation is due to its structural heterogeneity. 3) Analysis of star-shaped chains with aggregation groups at the end of branch chains to investigate the effect of strain-induced aggregation breakdown and reforming on stress relaxation. It was suggested that the system is time-strain separable at moderate strains and that the system probably yields at large strains. The results of this analysis are in good agreement with preliminary experimental results for transient gels of end-aggregating star-shaped chains.

研究分野：高分子ダイナミクス

キーワード：会合性高分子 レオロジー ダイナミクス 誘電緩和

1. 研究開始当初の背景

高分子鎖に、水素結合のように比較的弱い2次結合を形成する官能基を複数個導入すると、この官能基が可逆的に会合/解離する物理架橋点として働き、系は外場の大きさや速さに応じた力学物性を示す物理ゲルとして振る舞う。この性質を生かして、Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR)などの会合性高分子は、粘弾性調整剤として、塗料やインク、化粧品、接着剤、製紙、化学工業などの分野で広く用いられている。それぞれの用途に応じて製品の粘弾性挙動を制御するためには、会合性高分子のダイナミクスについての知見が必要となる。

このダイナミクスは、高分子鎖自身の熱運動と、会合/解離という化学的過程との競合で決定される。「この競合をどのように記述・理解するのか」という問いは本研究の核心をなし、**実用上のみならず高分子物理学の発展の上でも極めて重要である**。高分子鎖自身の熱運動は、Rouse モデル(非絡み合い系)や精密化管模型(絡み合い系)により相当精度よく記述される。このような分子運動モデルに会合/解離過程を取り入れた過渡的網目理論¹や Sticky Chain model²などの会合性高分子の分子運動理論が提唱されてきた。これらの理論の多くは、会合/解離が高分子鎖の大規模運動よりはるかに遅いという仮定に立脚している。実際には、会合/解離の活性化エネルギー E_a が鎖運動の E_a よりも大きい場合が大半であり、昇温に伴って会合/解離が鎖運動より遙かに強く加速され、十分に高温では、会合/解離反応速度が鎖運動の速さと同程度となる。このような場合も含めた会合性高分子のダイナミクスには、多くの不明点が残されてきた。

この状況下で、研究代表者らは、会合/解離と鎖運動が同程度に速い場合も含めてモデル系を想定し、理論と実験の両面から検討を行ってきた。具体的には、図1に示すように片端で2分子会合/解離する非絡み合い高分子のモデル系の鎖運動と粘弾性緩和について、Rouse モデルに会合/解離反応を取り込んで理論解析を行った。³ その結果、解離/会合反応が鎖の運動に与える効果の本質は、解離状態の鎖(単量体)と会合状態の鎖(二量体)の間における鎖形態の相互転写であることを見出した。

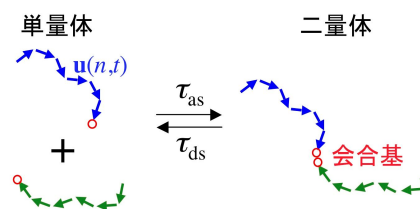


図1. 片端会合性高分子鎖。単量体鎖と二量体鎖は会合/解離平衡にある。

実用上重要となる多くの高分子系は絡み合った状態にあり、上記の理論が立脚する Rouse ダイナミクスは短時間域のみで成立する。この点から、reptation や枝収縮などの長時間域の絡み合いダイナミクスと会合/解離のダイナミクスを競合させて粘弾性緩和と誘電緩和を整合的に記述する一般的な理論の構築とその実験的検証が強く望まれている。また、高速流動や大変形などの非線形粘弾性領域での高分子鎖ダイナミクスと会合/解離ダイナミクスの競合の解明も、学術的および実用的な面で重要であり、その解明が急務である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、会合/解離平衡と絡み合い運動の競合下における粘弾性緩和と誘電緩和を整合的に記述する理論を構築し、さらに、この理論を実験的に検証することにある。従来の理論の大半は、粘弾性緩和に重点を置いたものであった。しかし、前述のように、高分子の粘弾性緩和と誘電緩和は同一の鎖形態・運動を異なる次数で平均化した現象なので、これらの緩和現象の整合的記述は高分子物理学における必須事項である。

また、高速流動や大変形などの非線形粘弾性領域での高分子鎖ダイナミクスと会合/解離ダイナミクスの競合についても検討する。

3. 研究の方法

高分子鎖の形態と運動は、会合様式により変化する。そこで、本研究では、図2に示すように、(1)片端で複数の鎖が多重会合し星型鎖を形成する直鎖、(2)両端で多重会合し3次元網目構造を形成する直鎖、(3)枝鎖端に会合基を持ち、3次元網目構造を形成する星型鎖、を対象とし、粘弾性緩和と誘電緩和の整合的理解を目的として実験・理論の両面から検討を行う。本研究では固定管を仮定しない一般的な理論の構築と実証を目指す。

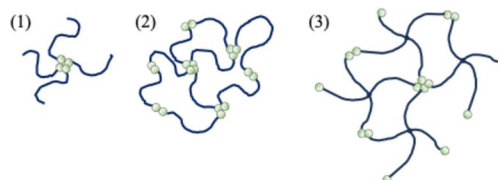


図2. 会合鎖が取りうる形態の例。

¹ Tanaka and Edwards, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1516.

² Rubinstein and Semenov, *Macromolecules*, **1998**, 31, 1386; *ibid.*, **2001**, 34, 1058.

³ Watanabe, Matsumiya, Masubuchi, Urakawa, Inoue, *Macromolecules*, **2015**, 48, 3014.

多重会合系の理論・実験的検討：(1)については、会合で生成される星型鎖の枝収縮が部分膨張管(バルク)中で起こる場合を想定して、解離/会合過程との競合を理論解析する。(2),(3)については、片端が解離した場合は枝収縮が起こり、両端が解離した場合は reptation が起こると考えて、線形粘弾性および非線形粘弾性域での解離/会合過程との競合を解析する。さらに、(1),(2),(3)に対応するモデル高分子系(アイオノマー系)を合成し、理論を検証する。

4. 研究成果

(1) 金属イオンを介した星型多量会合体の粘弾性緩和と誘電緩和
-COOH 基を有するポリイソブレン(PI)直鎖の末端を酸塩基反応で -COOM ($M = \text{Li, Na, K}$) に変換した系では、二量体に加えて 4 本以上の鎖が鎖端で結合・解離する 星型会合体も形成される。この系について、温度と金属種 M に応じて粘弾性緩和と誘電緩和がどのように変化するかを実験的に検討した。その結果、非会合性の参照 PI (単量体, 二量体, 6 分岐星型鎖) に比べ、PI-COOM 系の粘弾性緩和は非常に速いが誘電緩和には大差がないことを見出した。さらに、理論解析から、この実験結果が上記の形態相互転写と運動相関の帰結であることを実証した。

(2) 両端で多重会合し 3 次元網目構造を形成する直鎖の非線形応力緩和挙動
絡み合いのないポリ(イソブチルアクリレート)骨格にカルボン酸ナトリウム(COONa)基またはスルホン酸ナトリウム(SO₃Na)基の末端基を持つ、2 種類のモデルテレケリックアイオノマーを合成し、その構造、線形粘弾性特性、非線形せん断特性および伸長特性を調べた。X 線散乱と線形粘弾性 (LVE) データの組み合わせにより、両タイプのアイオノマーが、塩会合体によって一過性に架橋された「スーパーブリッジ」によって支えられたネットワークを形成していることを明らかにした。凝集体は、COONa アイオノマーよりも SO₃Na アイオノマーの方が安定化されていることが分かった。さらに、X 線散乱と LVE データから、スーパーブリッジの内部凝集体と末端凝集体は、SO₃Na では同程度に安定化されているのに対し、COONa では末端凝集体の方がより安定化されていることが示唆された。すなわち、ワイゼンベルグ数 $Wi > 1$ のせん断または伸長流動場では、COONa は SO₃Na に比べて応力オーバーシュートで大きなひずみを示した。この結果は、COONa アイオノマーは、オーバーシュート前の流動場でネットワークをより良く調整できることを示唆する。オーバーシュート後は、COONa の方が弱い擬似降伏と高い破壊ひずみを得られたことから、COONa の方が、関連するネットワークをより容易に再構築できることが示唆された。これらの特徴はすべて、COONa の塩の凝集体のサイズとスーパーブリッジ の長さが不均一に分布していることに起因しており、ネットワークの高速再配列を通じて、強い流れの下で、より効率的なエネルギー散逸を可能にしていることが明らかとなった。

(3) 枝鎖端に会合基を持つ星型鎖の非線形応力緩和挙動
枝鎖端に長寿命の会合基を持つ、絡み合いのない 4 本枝の星型鎖について、ビーズ-スプリング解析を行い、一段階ひずみ下での非線形応力緩和挙動を調べた。解析では、一部のステッカーがひずみによって破壊され、星型鎖の非常に速い固有運動が活性化される。この速い過程では、破壊されたステッカーと破壊されていないステッカーが、それぞれ可動ビーズと不動ビーズとして扱われる。この固有運動は、不動ビーズからの拘束によって許容される範囲内で、鎖のコンフォメーションを平均化/平衡化させ、破壊されたステッカーは固有運動の後に再形成される。このように、星型鎖はひずみによってアフィニックに変形するが、この変形したコンフォメーションは、ひずみによって誘発されたステッカーの破壊と、それに続くコンフォメーションの平均化とステッカーの再形成によって、さらに調整される。このように調整された初期コンフォメーションに対して、ビーズ-スプリング解析による緩やかな緩和過程(無傷のステッカーと再形成されたステッカーに支配される)と自由エネルギー解析を組み合わせたと、星型鎖は中程度のひずみ下では緩和弾性率の時間ひずみ分離可能な減衰を示すが、大きなひずみ下では均一な変形が不安定になる(おそらく系が降伏する)ことが示唆された。これらの解析結果は、末端会合性テトラポリエチレングリコール星型鎖の過渡ゲルについて行った予備実験と良好に比較された。さらに、解析結果を会合性直鎖の過渡ゲルに拡張し、トポロジ的に異なるバックボーンを持つ星型鎖と直鎖の過渡ゲルの違いや類似性について議論した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Matsumiya Yumi, Watanabe Hiroshi, Sukhonthamethirat Natchamon, Vao-soongnern Visit	4. 巻 49
2. 論文標題 Viscoelastic and Dielectric Behavior of Polyisoprene Monofunctionally Head-Modified with Associative Metal-Carboxylate Group	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 189 ~ 197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.49.189	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Watanabe Hiroshi, Matsumiya Yumi, Sato Takeshi	4. 巻 54
2. 論文標題 Revisiting Nonlinear Flow Behavior of Rouse Chain: Roles of FENE, Friction-Reduction, and Brownian Force Intensity Variation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3700 ~ 3715
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00013	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 -
1. 著者名 Sato Takeshi, Kwon Youngdon, Matsumiya Yumi, Watanabe Hiroshi	4. 巻 33
2. 論文標題 A constitutive equation for Rouse model modified for variations of spring stiffness, bead friction, and Brownian force intensity under flow	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physics of Fluids	6. 最初と最後の頁 063106 ~ 063106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0055559	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 該当する
1. 著者名 Matsumiya Yumi, Watanabe Hiroshi	4. 巻 112
2. 論文標題 Non-Universal Features in Uniaxially Extensional Rheology of Linear Polymer Melts and Concentrated Solutions: A Review	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Polymer Science	6. 最初と最後の頁 101325 ~ 101325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.progpolymsci.2020.101325	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 -

1. 著者名 松宮由実	4. 巻 41
2. 論文標題 誘電緩和法による高分子系ダイナミクスの研究	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 接着の技術誌	6. 最初と最後の頁 20-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

1. 著者名 Liu Shuang, Zhang Zhijie, Chen Quan, Matsumiya Yumi, Watanabe Hiroshi	4. 巻 54
2. 論文標題 Nonlinear Rheology of Telechelic Ionomers Based on Sodium Sulfonate and Carboxylate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 9724 ~ 9738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c01350	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 該当する

1. 著者名 Sato Takeshi, Matsumiya Yumi, Watanabe Hiroshi	4. 巻 50
2. 論文標題 Rheo-Dielectrics and Diffusion of Type-A Rouse Chain under Fast Shear Flow: Method of Evaluation of Non-Equilibrium Parameters for FENE, Friction-Reduction, and Brownian Force Intensity Variation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 253 ~ 268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.253	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sato Takeshi, Matsumiya Yumi, Watanabe Hiroshi	4. 巻 157
2. 論文標題 Experimental study of phase separation in dynamically asymmetric unentangled polymer blend	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 224908
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0124087	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 -

1. 著者名 Matsumiya Yumi, Sato Takeshi, Chen Quan, Watanabe Hiroshi	4. 巻 50
2. 論文標題 Rheo-Dielectric Behavior of Unentangled Poly(butylene oxide) under Steady Shear: Preliminary Evaluation of Non-Equilibrium Parameters at the Onset of Nonlinearity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 371 ~ 385
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.371	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 該当する

1. 著者名 Matsumiya Yumi, Sato Takeshi, Chen Quan, Watanabe Hiroshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Rouse Analysis of Nonlinear Rheology of Unentangled Polymer Melts under Fast Shear: Viscoelastic Response to Superposed Oscillatory Strain	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2930 ~ 2938
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.3c00005	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 該当する

1. 著者名 Zhang Yanjie, Tang Jian, Chen Quan, Kwon Youngdon, Matsumiya Yumi, Watanabe Hiroshi	4. 巻 52
2. 論文標題 Nonlinear Stress Relaxation of End-Associative Star Chain 1. Behavior Under Single-Step Strain	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 123 ~ 141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.52.123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Zhang Yanjie, Tang Jian, Chen Quan, Kwon Youngdon, Matsumiya Yumi, Watanabe Hiroshi	4. 巻 52
2. 論文標題 Nonlinear Stress Relaxation of End-Associative Star Chain 2. Behavior Under Double-Step Strain	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 143 ~ 160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.52.143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 松宮由実, 佐藤 健, 渡辺 宏
2. 発表標題 非絡み合いポリブチレンオキシドの流動誘電緩和挙動
3. 学会等名 第70回レオロジー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松宮由実
2. 発表標題 高分子のレオロジー
3. 学会等名 レオロジーイブニングセミナー2022 年度 ~こんな時代だからオンラインでつながろう~ (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yumi Matsumiya; Takeshi Sato; Quan Chen; Hiroshi Watanabe
2. 発表標題 Rheo-dielectric Behavior of Unentangled Poly(butylene oxide) under Steady Shear: Non-equilibrium Parameters at the Onset of Nonlinearity
3. 学会等名 8th Pacific Rim Conference on Rheology 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yumi Matsumiya; Takeshi Sato; Quan Chen; Hiroshi Watanabe
2. 発表標題 Rheo-dielectric Behavior of Unentangled Poly(butylene oxide) under Steady Shear: Non-equilibrium Parameters at the Onset of Nonlinearity
3. 学会等名 19th International Congress on Rheology (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松宮由実; 渡辺宏
2. 発表標題 束縛解放時間の非普遍性 -化学構造依存性-
3. 学会等名 第71回レオロジー討論会 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yumi Matsumiya
2. 発表標題 non universal features in polymer dynamics
3. 学会等名 The 6th seminar of the JNNFM+JoR+RA seminar series (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 . Watanabe; O. Hassager; Y. Matsumiya; Q. Huang	4. 発行年 2022年
2. 出版社 AIP Publishing	5. 総ページ数 360
3. 書名 Recent Advances in Rheology	

1. 著者名 松宮由実	4. 発行年 2024年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 311
3. 書名 食品分散系の制御技術と応用	

〔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
研究 分 担 者	渡辺 宏 (Watanabe Hiroshi) (90167164)	京都大学・化学研究所・教授 (14301)	

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			
韓国	成均館大学校			
タイ	Suranaree University of Technology			
中国	中国科学院, 長春応用化学研究所			