

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 5 月 2 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22740273

研究課題名（和文） 剪断流動下での高分子鎖の誘電的および力学的応答理論の構築

研究課題名（英文） Construction of Dielectric and Mechanical Response Theories for Polymer Chains under Shear Flow

研究代表者

畝山 多加志（UNEAYAMA TAKASHI）

金沢大学・自然システム学系・助教

研究者番号：10524720

研究成果の概要（和文）：流動下で高分子が示す誘電的および力学的応答を理解するため、実験的に得られる応答関数を分子の運動と関連づける理論の開発を行った。その結果、定常的な単純剪断流動下でのポリイソプレンの誘電応答と力学応答（流動誘電応答関数と方向に依存した貯蔵・損失弾性率）を統一的に記述することのできる非等方易動度モデルを開発した。また、会合性高分子の示すシアシックニング挙動も非等方運動を用いて記述できることを示した。

研究成果の概要（英文）：In this work, theories of dielectric and mechanical responses of polymers were constructed to understand experimentally observed response behavior of polymeric systems under flow. We constructed the anisotropic mobility model for dielectric and mechanical responses of polyisoprene under shear (the rheo-dielectric function and the orientation-dependent storage and loss moduli), which relates the response behavior to the molecular motion of polymer chains. We also showed that the shear-thickening behavior of associative polymer solutions can be also explained by the anisotropic motion.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2010 年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2011 年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 2012 年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 1,600,000 | 480,000 | 2,080,000 |

研究分野：高分子物理

科研費の分科・細目：生物物理・化学物理

キーワード：高分子，レオロジー，誘電応答，剪断流動，テレケリックポリマー

1. 研究開始当初の背景

高分子のレオロジー測定はマイクロなスケールでの分子運動を調べるための有用な方法である。非平衡統計力学で知られている揺動散逸定理によれば、マクロなスケールでの応答関数はマイクロなスケールでの相関関数と関連づけることができ、その表式はいわゆる Green-Kubo 関係式として与えられる。よ

く用いられる手法として、マクロなスケールのサンプルに微小な外場としてひずみをかけて応力を応答として測定する方法や電場をかけて分極や電流を応答として測定する方法がある。

例えば、系に剪断ひずみを印加した際の応力の応答（緩和弾性率）は高分子を構成するボンドの相関関数（マイクロな運動の相関）と

関連づけられることが知られている。また、A 型双極子と呼ばれる高分子主鎖に沿った双極子を持つ高分子に対して電場を印加して分極の応答(誘電応答)を求めれば高分子の末端間ベクトルの相関関数の情報が得られる。これらの相関関数はさらに種々の分子モデルと直接比較することが可能である。

高分子系では高分子の重合度が大きくなるとともに緩和時間が非常に長くなることが実験的・理論的に知られており、低速な流動を与えただけでも(低分子系と比べると)簡単に非平衡状態となってしまう。従って高分子系のレオロジー的性質を考える際には、平衡系だけでなく非平衡系を考えることも重要となる。応用的観点から考えても、流路中を流れる高分子液体の性質や成形加工時の物性といったものを取り扱う際には平衡状態でのレオロジーだけでは情報として不十分であることは容易に想像できる。非平衡状態での分子運動を調べるために系に流動をかけて非平衡状態を実現し、そこへ別の外場を印加するというレオロジー測定が行われてきた。具体的には、系に定常剪断流を印加して非平衡状態を実現し、そのうえでさらに第2の外場として定常剪断流に重畳したひずみ(定常剪断に直交または平行な方向)や電場(剪断に直交方向)を印加する実験が報告されている。

しかしながら、これらの実験結果を解析することは容易ではない。これは Green-Kubo 型関係式は系が非平衡状態にある場合には一般には成立しないためである。にもかかわらず従来の研究では平衡系における応答関数と相関関数の関係がそのまま非平衡系でも成立するものと仮定して解析が行われてきた。Green-Kubo 関係式が成立している保証がない以上、それに基づいた解析結果の妥当性には疑問が持たれる。一方、統計物理分野では非平衡状態における応答関数と分子の相関関数との厳密な関係の研究が行われてきたものの、その多くは形式論的なものであり、実験的に得られる応答関数を解析し理解するには不十分であった。

そのため、本研究では流動下(非平衡状態)にある高分子系の応答挙動と高分子のダイナミクスを結びつけるための理論が必要であると考え、新たな理論の開発および実験データの解析を行うことを考えた。高分子系では、従来から剪断流動下において応力(粘弾性)測定や誘電応答測定の実験が行われている。従って本研究では特にこれらの応答に着目して実験結果を解析するための理論の開発を試みる必要があると考えた。また、シミュレーションを用いることで剪断流動下の高分子のミクロな分子運動と外場への応答の関係を詳細に議論することが可能であると推測した。

2. 研究の目的

既に述べたように、粘弾性測定や誘電応答測定は応答から高分子の分子スケールでのミクロな運動を調べる有用な方法である。これらの応答から分子運動の情報を得るには、応答関数と相関関数を関連づける関係式が必要である。

しかしながら、一般にそのようなデータの解析に用いられている Green-Kubo 関係式は平衡状態以外では成立することが保証されておらず、流動下の高分子系の応答を解析する際にそのまま用いることはできない。研究代表者(畝山)は以前、Langevin 方程式で記述される A 型双極子を持つモデル高分子系に対する解析を行い、剪断流下における誘電応答関数と高分子の末端間ベクトルの相関関数が低次の近似では Green-Kubo 型関係式で表せることを提唱している。これは従来の実験結果に対する解析 (Green-Kubo 型関係式を用いた解析)の妥当性のある程度の仮定や近似のもとで保証するものであり、これを用いることで剪断流下での高分子の運動についての議論ができる。

しかしながら、近似やモデルの制約のため統計力学的な意味では十分満足できるものとは言い切れず改善の余地がある。また、剪断流下における重畳ひずみに対する応力応答理論への拡張もまだ行われてはいない。そこで本研究では、剪断流下での高分子系の応答理論をより詳細に議論し精密化し、シミュレーションを組み合わせることでさらなる発展をさせることを目的とした。特に、実験的に測定可能な量のみからミクロな分子運動の情報を抽出できるような理論の構築に重点を置いた理論の構築を目指した。このような観点からのアプローチはこれまでの非平衡統計力学の理論には見られないものであった。主な対象としては Langevin 方程式で記述されるメソスケールのモデル高分子系を想定し、近年の統計力学分野の結果を取り入れつつより精度の高い理論の構築を目指した。

また、理論の構築と同時にシミュレーションを用いて相関関数や応答関数を直接調べることで、理論モデルや近似の妥当性の検証や理論を発展させるための新たな発見を期待できるものと考えた。そのため、開発した理論・シミュレーションを既存の実験データと比較あるいは組み合わせることにより、非平衡状態における高分子の運動についての理解を進展させることを目指した。

3. 研究の方法

(1) 剪断流動下でのからみあった高分子鎖の運動を記述するモデルとして Langevin 方程式で記述されるような分子モデルを考

え、代表者が既に提唱している理論の精度をさらに高めた理論の開発を行った。理論の開発に際しては、特に実験的に測定可能な物理量(誘電応答や力学応答)と高分子のミクロな運動を結びつけることに重点を置いた。すなわち、実験的に得られる外場に対するマクロなスケールでの応答関数からミクロなスケールでの分子運動の情報に対応する相関関数を求められるような形式の確率を目指した。

既存の理論モデルでは多くの場合、高分子の運動性は流動下でも本質的に等方的であると暗黙のうちに仮定されていた。しかしながら、対称性の観点から考えると流動下での運動性が等方的である必要はない。本研究では運動の非等方性が重要な因子であると考えてモデルの開発や解析を行った。

(2) からみあった高分子系以外にも様々な高分子系が流動下で特徴的なレオロジー挙動を示す。これらの系にもからみあい高分子系に対して開発した理論モデルが適用できる可能性が考えられる。そこで、会合性テレケリック高分子水溶液系のレオロジー挙動に本研究で開発したモデルを適用することを試みた。テレケリック高分子系では高分子末端同士が会合することでネットワーク構造を形成する。このネットワーク構造は単一Maxwell型緩和として記述される緩和弾性率や剪断流動下での粘度の増加(シアシックニング)等の特徴的な振る舞いを示すことが知られている。

テレケリック高分子系の線形・非線形レオロジー適正質を測定し、非等方的運動性の観点から解析を行った。特に、シアシックニング挙動の発現機構やレオロジー的性質の濃度依存性に着目して考察した。

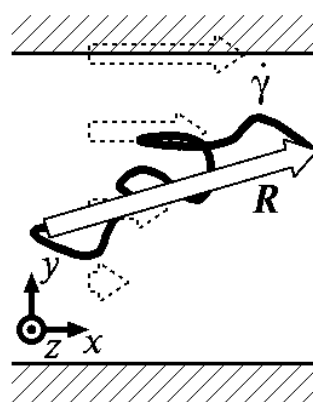
(3) 非平衡統計力学の縮約理論によれば、非等方的な運動の起源は流動下での多体相関である。代表鎖の運動のみを記述する単純化した1本鎖モデルでは非等方的な運動性を仮定せざるを得ないが、多数の鎖を陽的に取り扱う多数鎖モデルでは非等方性は多体相関の結果として自然に説明できるものと期待される。実際、分子動力学モデル等では余計な仮定なしに非等方的な運動を再現することが可能である。

従って、からみあった高分子系の多体モデルシミュレーションを行うことで、運動の非等方性をより詳細に検討できるものと期待できる。ところが、からみあった高分子系の既存のモデルではそのようなシミュレーションが困難であった。これは、多くのモデルが1本鎖近似を用いていることと、数少ない多数鎖モデルは計算コストや統計力学的に問題があることが原因であった。そこで、少ない計算コストで統計力学的に妥当な計算を行える多数鎖モデルが必要であると考え、

新規多数鎖からみあいモデルの構築を試みた。

4. 研究成果

(1) 剪断流動下での高分子鎖の運動を記述するために、代表鎖の末端間ベクトルの自由度のみを残した単純な系(図1)を記述するLangevin方程式モデルを考えた。McPhieらによって提唱された非等方的な運動性を持つLangevin方程式を高分子系に適用することで、弱くからみあった高分子の非等方易動度モデルを構築した。このモデルは平衡状態と流動下では高分子の運動性が本質的に異なり、特に流動下では流動場に沿った方向とそれ以外とで動きやすさが変化する効果を取り込んだものである。



(図1)

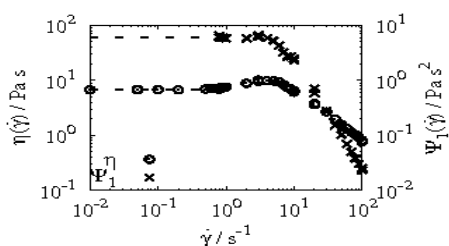
非等方易動度モデルでは、剪断流動下での高分子鎖の運動性は流動方向のみに選択的に加速される。これは従来より提唱されている流動による運動の等方的な加速(流動束縛解法モデル)と対照的なものと言える。このような非等方的な運動はこれまでにほとんど着目されておらず、今後のモデルの開発や解析を行う上で本研究は重要なものとなることが期待される。

非等方易動度モデルと非平衡定常状態の線形応答理論を組み合わせることで、剪断流動下での弱い外場に対する各種応答挙動を計算した。本研究では実験的に測定可能な物理量のみで構成された関係式が必要であると考え、Baiesiらによる線形応答理論を用いた定式化を行った。具体的には、流動誘電応答関数と平行・垂直方向の緩和弾性率の表式を求めた。これらの応答関数は実験的報告が既にあり、流動誘電応答関数は剪断率にあまり依存しないこと、平行方向と垂直方向では緩和弾性率が異なること等が知られている。本研究で得られた結果は現在までに報告されている

各種実験結果と定性的に一致しており、流動下での高分子鎖の非等方的な運動を強く示唆する結果となった。

本研究の結果は簡易モデルに基づいたものではあるが、非平衡状態における高分子の運動を実験的・理論的手法で理解するために有用であると考えられる。また、からみあった高分子系に限らず、剪断流動下における高分子の運動を考える際に非等方的運動性が重要な因子となりうるものと期待される。

(2) テレケリック高分子水溶液系に対して線形・非線形レオロジー特性の測定を行った。その結果、剪断緩和弾性率の形状が濃度に依存して変化することや、剪断流動下で剪断粘度がシアシックニングを示しても第一法線応力係数はシアシックニングを示さないこと(図2)等を見いだした。



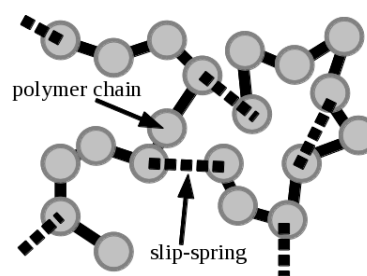
(図2)

これらのレオロジー的性質を理解するために、非等方的な運動モデルが利用できることを期待し、モデルの開発および実験データの解析を行った。その結果、会合ダイナミクスが非等方的になるという新規過渡的ネットワークモデルを提唱した。本研究で開発した新規モデルでは、流動下でテレケリックポリマーの会合ネットワークが離脱・会合によって再構成される際に、再会合の頻度が方向によって異なるという効果を取り込んでいる。既存の理論では再会合ダイナミクスは本質的に等方的であり、流動による再会合速度の(等方的)変化や高分子鎖の非線形弾性等が重要な因子であると考えられていた。しかしながら、既存のモデルでは実験的に得られた剪断粘度と第一法線応力係数の振る舞いを自然に説明することができなかった。本研究で開発したモデルは非等方性を考慮することで剪断粘度がシアシックニングを示しても第一法線応力がシアシックニングを示さないことを説明することに成功した。

また、非等方的な再会合の起源を考えるために濃度依存性に着目し、線形・非線形レオロジーの濃度依存性を説明するためのモデルを考察した。テレケリック高分子系には低濃度でネットワークが疎な領域と高濃度でネットワークが密な領域があることを見いだし、それぞれの領域のレオロジー特性を定性的に説明することに成功した。また、流動

下での非等方的会合は特に低濃度の疎なネットワークに対して顕著に生じることを示した。

(3) シミュレーションから非等方な運動性の発現機構を調べることを目的として、からみあい高分子系の新規多数鎖モデルの構築を試みた。多数鎖モデルは1本鎖モデルと異なり、流動下での高分子鎖同士の相関を直接的に取り扱えるため、非等方的な運動性を事前に仮定する必要がない。これまでに管型モデルやスリップリンク型モデルに基づいた種々のからみあい高分子モデルが提唱されている。本研究では、レオロジーをよく再現でき単純な構造を持つスリップスプリングモデルに着目して多数モデル(図3)の構築を行った。



(図3)

多数鎖スリップスプリングモデルでは異なる高分子鎖同士をつなぐ動的なバネ(スリップスプリング)を導入することでからみあいの効果を再現する。スリップスプリングは高分子鎖に沿って移動する(スリップ)ことができ、鎖の末端で動的に生成消滅する。多数鎖スリップスプリングモデルではスリップスプリングが高分子鎖間に人工的引力を発生することがわかっていたため、引力を打ち消すための人工的斥力を導入することで統計力学的に適切なモデルを構築することに成功した。また、詳細釣り合い条件を満たした運動ルールを採用することで、熱平衡状態を厳密に再現できるようにした。これらの特徴は既存のからみあい多数鎖モデルには見られないものであり、モデルのさらなる拡張やレオロジー挙動の計算の際に有用である。

現在のところまだ流動下での高分子鎖の振る舞いについては検証を行っている最中であるが、有用な情報を得られるものと期待される。今後は流動下でのシミュレーションを行うことで高分子鎖のダイナミクスや応答挙動を詳細に解析する予定である。

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8件)

- ① Suzuki, S., Uneyama, T., Watanabe, H., “Concentration Dependence of Nonlinear Rheological Properties of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) Aqueous Solutions”, 査読有, *Macromolecules*, in press.
DOI: 10.1021/ma400429y
- ② Uneyama, T., Masubuchi, Y., “Crossover time in relative fluctuations characterizes the longest relaxation time of entangled polymers”, 査読有, *Journal of Chemical Physics*, 137, 2012, 154902-(1-13).
DOI: 10.1063/1.4758320
- ③ Uneyama, T., Akimoto, T., Miyaguchi, T., “Crossover Time in Relative Fluctuations Characterizes the Longest Relaxation Time of Entangled Polymers”, 査読有, *Journal of Chemical Physics*, 137, 2012, 114903-(1-7).
DOI: 10.1063/1.4752768
- ④ Uneyama, T., Suzuki, S., Watanabe, H., “Concentration Dependence of Rheological Properties of Telechelic Associative Polymer Solutions”, 査読有, *Physical Review E*, 86, 2012, 031802- (1-15).
DOI: 10.1103/PhysRevE.86.031802
- ⑤ Suzuki, S., Uneyama, T., Inoue, T., Watanabe, H., “Nonlinear Rheology of Telechelic Associative Polymer Networks: Shear Thickening and Thinning Behavior of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) in Aqueous Solution”, 査読有, *Macromolecules*, 45, 2012, 888-898.
DOI: 10.1021/ma202050x
- ⑥ Uneyama, T., Horio, K., Watanabe, H., “Anisotropic Mobility Model for Polymers under Shear and its Linear Response Functions”, 査読有, *Physical Review E*, 83, 2011, 061802-(1-15).
DOI: 10.1103/PhysRevE.83.061802

[学会発表] (計 24 件)

1. 畠山多加志, “からみあい高分子の多数鎖スリップスプリングモデルの構築”, 日本物理学会 第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 26 日, 広島大学(広島県).
2. 畠山多加志, “テレケリック高分子水溶液の濃度依存性”, 高分子基礎研究会 2013, 2013 年 1 月 26 日, 国民宿舎仙酔島(広島県).
3. 畠山多加志, “会合性テレケリック高分子水溶液の線形・非線形レオロジーの発現機構についての考察”, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学(神奈川県).
4. 畠山多加志, “高分子系における種々のスケールとシミュレーションモデル”, 新化学技術推進協会 高分子シミュレーシ

ョン技術セミナー, 2012 年 11 月 15 日, アイランドホテル浦島(愛知県).

5. Uneyama, T., Suzuki, S., Inoue, T., Watanabe, H., “Shear Thickening Behavior of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) Aqueous Solution: Experiment and Theory”, The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2012), 2012.8.8, Belem Cultural Center (Portugal).
6. 畠山多加志, “非等方易動度モデルに基づいた定常剪断流動下での高分子鎖の線形応答”, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 24 日, 関西学院大学(兵庫県).
7. 畠山多加志, “テレケリック高分子水溶液のシアシクニング機構の解析”, 高分子基礎研究会 2012, 2012 年 1 月 28 日, 文部科学省共済組合箱根宿泊所四季の湯強羅静雲荘(神奈川県).
8. 畠山多加志, “定常剪断流下における高分子の粗視化運動モデルと応答”, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山大学 (岡山県).

[図書] (計 1 件)

1. Watanabe, H., Matsumiya, Y., Horio, K., Masubuchi, Y., Uneyama, T., “Rheo-Dielectric Behavior of Soft Matters”, World Scientific, in "Non-Equilibrium Soft Matter Physics", Komura, S., Ohta, T. eds. 2011, chap. 2, pp.37-87.
DOI: 10.1142/9789814360630_0002

[その他]

ホームページ等

<http://www.polymer-physics.jp/oneyama/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

畠山 多加志 (UNEYAMA TAKASHI)

金沢大学・自然システム学系・助教

研究者番号：10524720

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし