

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288059

研究課題名(和文) 配向伸長状態における高分子の分子摩擦

研究課題名(英文) Friction of Polymers under Stretched and Oriented States

研究代表者

増淵 雄一 (Masubuchi, Yuichi)

名古屋大学・ナショナルコンポジットセンター・教授

研究者番号：40291281

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：高分子液体は工学的な利用条件下では高速な流動下にあり、そこでの挙動を分子論的に理解することが重要である。本研究は高速流動状態で現れる、配向/伸長状態における高分子の分子摩擦を調べることを目的とした。従来の分子理論では、流動下でも高分子の摩擦は平衡状態と同じと考えられてきたが、種々の高分子に対する流動実験や分子動力学計算によって高分子の摩擦の性質を調べたところ、分子の配向と伸長の程度によって分子摩擦が変化することがわかった。結果に基づいて汎用の粗視化モデルを構築し、高速流動下での高分子のダイナミクスとレオロジーを予測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Dynamics of polymers under fast flows are of significant importance not only from scientific view point but also in industrial aspects, in which polymers in processing are subjected to fast flows. In this study, we attempt to investigate the segmental friction of polymers in oriented/stretched states that are realized under fast flows. In the conventional theories, the segmental friction has been assumed as of the equilibrium on the basis of the local equilibrium assumption. However, we have revealed that the friction depends on the magnitude of orientation and stretch of polymers, as a result of stretching experiments and molecular simulations. We have constructed the simulation scheme and the constitutive model incorporating the change of friction to describe the polymer dynamics under fast flow, and the rheology.

研究分野：高分子物理学

キーワード：レオロジー 分子シミュレーション 高分子ダイナミクス

## 1. 研究開始当初の背景

高分子液体は工学的な利用条件下では高速な流動下であり、そこでの挙動を分子論的に理解することが重要である。ある高分子の平衡状態での緩和時間に対し、その逆数よりも大きなひずみ速度による変形が系に加えられたとき、系は高速な流動条件下にある。たとえば携帯電話のケースを射出成形する際、樹脂は高速流動条件下にある。樹脂は流動時の非平衡状態のまま冷却されて製品となるので、高速流動条件下の分子挙動で製品の物性が決まる。

従来の分子理論では、流動下でも高分子の摩擦は平衡状態と同じと考えられてきた。高分子ダイナミクスの基本的モデルである Rouse モデル (Rouse P, *J Chem Phys* 1953 **21** 1272) では、高分子は摩擦係数を持つビーズをバネでつないだもので表され、 $\zeta$  は定数と考える。この仮定は Doi-Edwards の管模型 (Doi M, *J. Polym Sci Polym Phys* 1983 **21** 667) (DE 理論) やその拡張理論 (例えば Mead D, *Macromolecules* 1998 **31** 7895) でも採用されている。これらは局所平衡の考えに基づく。ビーズは高分子を構成するいくつかの原子を代表する。よって当該原子群が高分子全体に対して小さければ、高分子全体の緩和時間に対して原子群の緩和時間は十分小さい。従って、分子全体としては高速な流動条件の下であっても、原子群の分布関数は平衡状態のものと同じと見なせるだろう。これが局所平衡の仮定である。

ところが近年、我々は配向/伸長状態にある高分子溶液では、分子摩擦が平衡状態とは異なる場合があることを発見した。我々は本申請に先立つ科研費研究 (基盤 B「高分子の流動下での緩和」、課題番号 23350113) において、高速流動下での高分子の緩和現象を調べた。その過程で、局所平衡を満たすと考えられてきた条件でも摩擦の変化が起きることを見だし、予備的な結果を報告した (Yaoita T, *Macromolecules* 2012 **45** 2773)。この研究の結果、高配向/高伸長条件では平衡状態に比べて 1/10 程度まで摩擦が低下していることがわかった。

分子摩擦の変化は従来報告のない未知の非線形現象であり、高分子ダイナミクスの記述の本質に関わるが、発見されて間がなく系統的な研究が必要とされている。我々の報告は国際的なインパクトを及ぼしており、同様の視点での研究がイタリア (Ianniruberto G, *Macromolecules* 2012 **45** 8058) およびデンマーク (Huang Q, *Macromolecules* 2013 **46** 5026) で開始されている。

本研究は本申請に先立つ科研費 (基盤 B「高分子の流動下での緩和」、課題番号 23350113) において着想された。応募者は高分子のダイナミクスとレオロジーに関する研究を行ってきた。特に、高分子の運動を高速計算する粗視化モデルの開発 (Masubuchi

Y, *J Chem Phys* 2001 **115** 4387) は国際的に評価されている。このモデルをさらに発展させるため、高速な一軸伸長流動下での高分子のダイナミクスを検討したところ、ポリスチレンの濃厚溶液では分子摩擦が平衡状態と等しかった。ところが、ポリスチレンの溶液では濃厚溶液と全く異なる挙動が観察され、その挙動を説明するには分子摩擦が高分子の配向/伸長に依存すると考える必要があることがわかった (Yaoita T, *Macromolecules* 2012 **45** 2773)。さらに高分子を簡素化したモデルである Kremer-Grest モデル (Kremer K, *J Chem Phys* 1990 **92** 5057) でも熔融体と同様に摩擦の低下を観測した (Masubuchi Y, *J Soc Rheo Jpn* 2013 **41** 33)。しかし摩擦の変化を調べたのは、現状ではある特定のポリスチレン溶液に関する実験結果と、Kremer-Grest モデルによる計算結果についてのみである。さらに対象とする系を増やし、系統的な検討を行って、摩擦の変化の普遍性や本質を明らかにする必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究は配向/伸長状態における高分子の分子摩擦を調べることを目的とした。種々の高分子に対する流動実験や分子動力学計算によって高分子の摩擦の性質を調べた。また汎用の粗視化モデルを構築して高速流動下でのダイナミクスを予測することをもくろんだ。

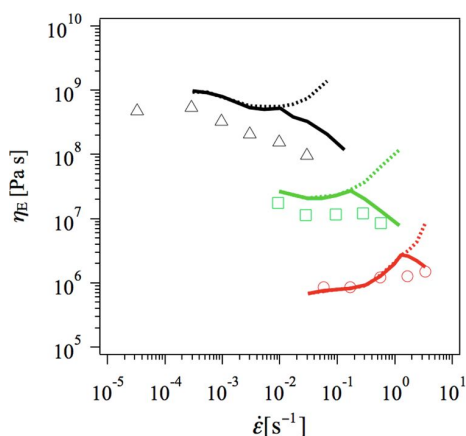
## 3. 研究の方法

種々の高分子の溶液および濃厚溶液に対して、一軸伸長変形を行い、配向/伸長による摩擦の低下を実験的に定量化することを目標とした。この実験については、デンマーク工科大学およびモナシュ大学のグループとの共同研究によりデータを得た。また分子動力学シミュレーションによって各種高分子の配向/伸長状態での摩擦を定量化することも試みた。これらの結果から、高分子ダイナミクスを記述する粗視化モデルを構築し、そのモデルにより既存の実験結果が説明できるかどうかを検討した。モデル構築においてはナポリ大学、山形大学との共同研究も実施した。

## 4. 研究成果

まずポリスチレンにおいて、高分子濃度を变化させた溶液を準備し、濃度の変化に対する分子摩擦の振る舞いを調べた。図 1 に定常伸長粘度を示す。シンボルはデンマーク工科大学との共同研究に基づき得られたデータである。このデータに対して、分子摩擦の変化を考慮しない従来の理論で計算を行ったところ、破線のようになり実験結果を再現

しなかった．特に歪み速度が大きくなると従来理論は粘度の急激な上昇を予測するが，実験ではそのような挙動は観察されない．溶媒は高分子に比べて緩和時間が短く，高分子を伸長させる程度の時間では配向も伸長も緩和するので，系全体としての配向を低下させる．そこで分子配向が高分子濃度により平均場的に変化し，配向の変化により分子摩擦が変化すると仮定したモデルを試したところ，実線のようになり，必ずしも定量的ではないが定性的には実験結果を再現した．

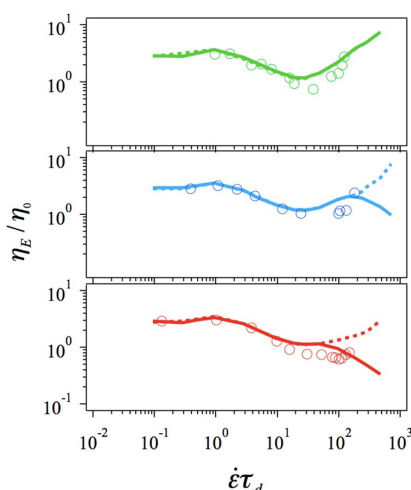


**図1** 分子量 285k のポリスチレンのメルトおよび溶液の定常伸長粘度の実験値（シンボル）と理論モデルの予測結果（カーブ）．横軸はひずみ速度．ポリスチレンの体積分率は 1.0（黒），0.72（緑），0.44（赤）．実線と破線はそれぞれ分子摩擦の変化を考慮した理論と考慮しない従来理論を表す

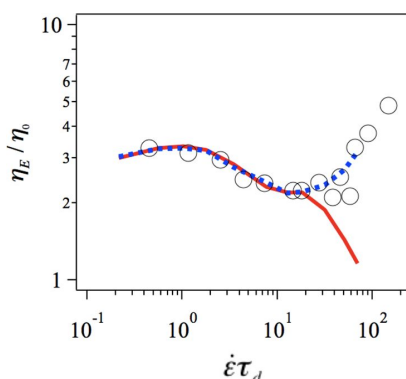
次に高分子の化学的な一時構造の影響を調べるため，ポリイソプレンを検討した．図2に定常伸長粘度を示す．ここでは最長緩和時間とラウス緩和時間の比をおよそ 60 でそろえた系を用いた．シンボルはモナシュ大学との共同研究に基づき得たデータである．分子摩擦の変化を考慮しない従来モデルでは，最長緩和時間とラウス緩和時間の比が同じであれば，伸長粘度は濃度および一次構造によらず普遍的な挙動を示すと予測される．これが破線で示した結果である．しかし，実験では明らかに濃度依存性がある．すなわちメルトでは粘度の単調減少が見られるのに対し，溶液では粘度がある歪み速度で急激に上昇している．この挙動はポリスチレンと同様であることから，ポリスチレンで得た分子摩擦の変化を記述する関数をパラメーターも含めて適用したところ，実線のようになり良好に実験を再現した．すなわち，ポリイソプレンであってもポリスチレンと定量的にもほぼ同様の分子摩擦変化が起きていることが明らかとなった．

ポリイソプレンに加えて，ポリブチルノルマルアクリレートも検討した．ここではメルトを検討した．図3に定常伸長粘度を示す．

シンボルはモナシュ大学との共同研究に基づき得た．その結果，ポリスチレン，ポリイソプレンとは全く異なり，メルトであっても粘度の上昇が見られた．これを理論モデルの予測結果と比較したところ，摩擦変化を考慮しない従来モデル（破線）が実験を再現し，摩擦変化を考えたモデル（実線）は実験から外れることがわかった．この結果について分子構造から考察を試みた．ポリブチルノルマルアクリレートは主鎖から柔軟な側鎖が多数分岐している．この柔軟な側鎖が溶媒のような動きをし，分子配向を阻害しているものと考えられる．



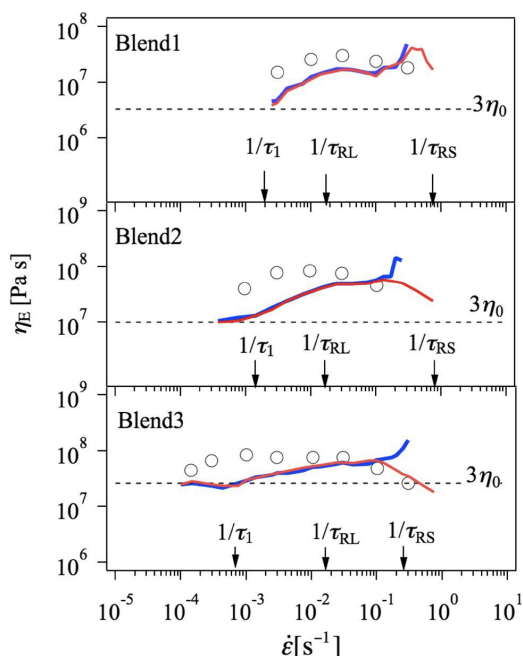
**図2** ポリイソプレンメルトおよび溶液の定常伸長粘度の実験値（シンボル）と理論モデルの予測結果（カーブ）．横軸はひずみ速度．ポリイソプレンの分子量および体積分率は 1040k, 0.14（緑），349k, 0.4（青），145k, 1.0（赤）．実線と破線はそれぞれ分子摩擦の変化を考慮した理論と考慮しない従来理論を表す



**図3** 分子量 263k のポリブチルノルマルアクリレートの伸長粘度の実験値（シンボル）と理論モデルの予測結果（カーブ）．実線と破線はそれぞれ分子摩擦の変化を考慮した理論と考慮しない従来理論を表す

一次構造の検討に続き，高分子材料の実用上も重要な分子量分布の効果について調べ

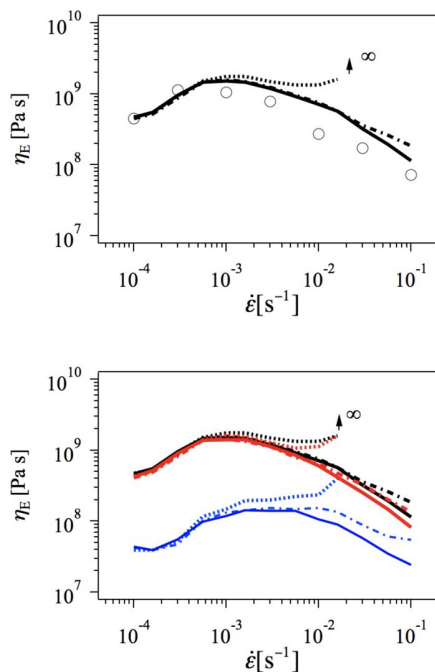
た．分子摩擦の低下は系の配向と伸長の程度により支配されることがここまでの研究でわかってきた．分子量分布があると系内に多様な配向状態の分子が混在することになる．我々は平均場的な考え方にに基づき，系全体の平均配向，平均伸長で分子摩擦が制御されるものと仮定した．その理論を検証するため，少量の長鎖分子を多量の短鎖分子に混入させたポリスチレンメルトの伸長粘度を調べた．図4が種々の分子量と混合比における定常伸長粘度である．実験データはデンマーク工科大学との共同研究に基づき得られた．いずれの場合も定量的とはいえないまでも平均場理論は実験を再現した．ただし短鎖分子の伸長の効果が見られる条件がわずかしかなかったため，さらなる検討は必要である．



**図4** 分子量に二様分布をもつポリスチレンのメルトの定常伸長粘度の実験値（シンボル）と理論モデルの予測結果（カーブ）．横軸はひずみ速度．長鎖/短鎖の分子量，および長鎖の混合比率は，上から順に 390k/52k/0.04 (Blend1)，390k/52k/0.14 (Blend2)，390k/103k/0.14 (Blend3)．横軸には最長緩和時間  $\tau_1$ ，長鎖のラウス緩和時間  $\tau_{RL}$ ，短い鎖のラウス緩和時間  $\tau_{RS}$ ，のそれぞれの逆数が示されている．

平均場的な分子摩擦の描像をさらに調べるため，分岐高分子を調べた．ここでは分岐構造が制御された，Pom-pom 分岐構造をもつポリスチレンのメルトを調べた．実験データはデンマーク工科大学との共同研究に基づき得られた．分岐高分子においては，分岐点近傍で，分岐点の引き込み（Branch point withdrawal）という緩和機構が知られている．これを考慮しないと実験をまったく再現せず，ある歪み速度で粘度が発散する（図5の

点線）．そこで，分岐点の引き込みを考慮した上で分子摩擦の効果を調べたが，分子摩擦を考慮しない場合（破線）は，考慮した場合（実線）に対して違いは大きくなかった．しかしこの条件でも分子摩擦の低下は起きており，分子摩擦は最大で8割も低下していた．この結果から，分岐高分子においては，分岐点の引き込み効果が他の緩和機構に対して極めて優勢であることがわかった．分岐高分子においては分子摩擦の低下を考慮しない従来の理論でも実験が再現されてきたことを裏書きするものである．



**図5** Pom-pom 型分岐ポリスチレンメルト（主鎖分子量 140k，分岐鎖分子量 28k，分岐点からの分岐数 3）の定常伸長粘度の実験値（シンボル）と理論予測（線）．上図は粘度全体の予測であり点線は分岐点周りでの緩和を考慮しない理論，破線は摩擦変化を考慮しない理論，実線はすべての緩和機構を考慮した理論である．下図は同様の計算において，全体の粘度（黒）に対して，主鎖（赤）と分岐鎖（青）の寄与をしめしたもの．

分子摩擦の変化を動的に議論するため，モナシュ大学との共同研究により，一軸伸長流動の途上で歪み速度を変化させる実験を行い，これを理論モデルで再現できるかを検討した．結果の一例を図6に示す．ここでは分子量が 1.95M のポリスチレンの 15wt% 溶液を用いた．シミュレーションは実験に比べて粘度の時間変化の様子に遅れがあり，分子摩擦の変化機構の記述において改善が必要であることが示唆された．

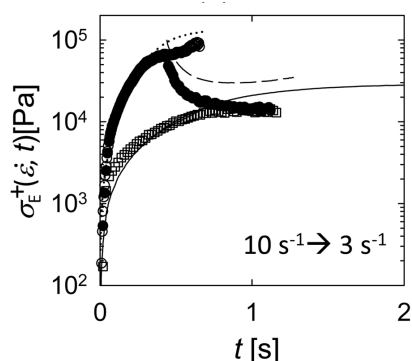


図6 ポリスチレン溶液に対する二段階伸長の結果. 実験値(シンボル)と理論予測(線).

この他, より簡便な分子理論の構築や, せん断流動での検討, 二軸伸長場での検討も行った.

#### 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14件)

P. K. Bhattacharjee, D. A. Nguyen, Y. Masubuchi, and T. Sridhar, "Extensional Step Strain Rate Experiments on an Entangled Polymer Solution", *Macromolecules*, 50 (1), 386–395 (2017) 査読有

Y. Masubuchi and H. Watanabe, "Stress-Optical Relationship in Bead-Spring Simulations for Entangled Polymers under Start-up Shear Flows", *Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Jpn.)*, 44(1), 65-68 (2016) 査読有

Y. Masubuchi, "Effects of degree of freedom below entanglement segment on relaxation of polymer configuration under fast shear in multi-chain slip-spring simulations", *J. Chem. Phys.*, 143, [224905-1] - [224905-6] (2015) 査読有

K. Takeda, S. K. Sukumaran, M. Sugimoto, K. Koyama and Y. Masubuchi, "Test of the Stretch/Orientation-Induced Reduction of Friction for Biaxial Elongational Flow via Primitive Chain Network Simulation", *Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Jpn.)*, 43(3-4), 63-69 (2015) 査読有

K. Takeda, S. K. Sukumaran, M. Sugimoto, K. Koyama and Y. Masubuchi, "Primitive chain network simulations for elongational viscosity of bidisperse polystyrene melts", *Advanced Modeling and Simulation in Engineering Sciences*, 2,

11-24 (2015) 査読有

Y. Masubuchi, H. Watanabe, "Origin of Stress Overshoot under Start-up Shear in Primitive Chain Network Simulation", *ACS Macro Letters*, 3, 1183-1186 (2014) 査読有

Y. Masubuchi, Y. Matsumiya, H. Watanabe, "Test of Orientation/Stretch-Induced Reduction of Friction via Primitive Chain Network Simulations for Polystyrene, Polyisoprene, and Poly(n-butyl acrylate)", *Macromolecules* 47 (19), 6768-6775 (2014) 査読有

Y. Masubuchi, Y. Matsumiya, H. Watanabe, G. Marrucci, and G. Ianniruberto, "Primitive Chain Network Simulations for Pom-Pom Polymers in Uniaxial Elongational Flows", *Macromolecules* 47 (10), 3511-3519 (2014) 査読有

T. Yaoita, Y. Masubuchi and H. Watanabe, "Concept of Stretch/Orientation-Induced Friction Reduction Tested with a Simple Molecular Constitutive Equation", *Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Jpn.)* 42(3), 207-213 (2014) 査読有

[学会発表](計29件)

Y. Masubuchi, "Molecular simulations of polymer rheology", The 6th International Symposium of Green MAP Center and LPIC, (2017/1/28) Yonezawa, Japan 招待講演

Y. Masubuchi, "Molecular mechanism of strain hardening revealed by multi-chain slip-link simulations", International Workshop on Computational Soft-Matter Physics, (2017/1/18), Yonezawa, Japan 招待講演

Y. Masubuchi, "Multi-chain slip-spring simulations for entangled polymers", The British Society of Rheology Midwinter Meeting 2016 and Symposium on "The Science of Alexei Likhtman", (2016/12/13) Reading, UK 招待講演

増淵雄一, 「分子シミュレーションによる高分子レオロジーの解析」, 16-1 高分子計算機科学研究会 (2016/10/14) 東京 招待講演

増淵雄一, 「高分子のからみあいダイナミクスの多体モデル」, 第6回ソフトウェア研究会 (2016/10/24) 札幌 招待講演



Y. Masubuchi, “Generic Simulations for Entangled Polymers”, Japan-Korea Joint Polymer Symposium 2015, (2015/10/29) Kokura, Japan 招待講演

Y. Masubuchi, “Molecular Modeling of Entangled Polymer Dynamics and Rheology”, The 4th IGER International Symposium on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems, (2015/9/1) Nagoya, Japan 招待講演

増淵雄一, 「高分子の長時間ダイナミクスのシミュレーション」近畿化学協会コンピュータ化学部会第93回例会(公開講演会)(2015/6/22) 招待講演

Y. Masubuchi, “Multi-chain models for entangled polymer dynamics”, CECAM workshop on Multiscale simulation methods for soft matter systems, (2014/10/6) Mainz, Germany 招待講演

Y. Masubuchi, “Multi-chain models for entangled polymer dynamics”, 6<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Rheology, plenary lecture (2014/7/24) Melbourne, Australia 招待講演

増淵雄一, 「高分子ダイナミクスのシミュレーション」, 第39回関西CAE懇話会,(2014/6/20) 招待講演

〔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〕

ホームページ等

<http://www.octa.jp>

<http://masubuchi.jp/NAPLESWEB/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

増淵雄一(MASUBUCHI YUICHI)

名古屋大学・ナショナルコンポジットセンター・教授

研究者番号：40291281

### (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

渡辺宏(WATANABE HIROSHI)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：90167164

山本哲也(YAMAMOTO TETSUYA)

名古屋大学・ナショナルコンポジットセンター・助教