

# テレケリック会合高分子組み替えゲルにおける剪断開始流の理論解析

京大院工 ○ 田中文彦・古賀 毅

[はじめに] 両末端が疎水基で修飾された水溶性高分子（テレケリック会合高分子）の準濃厚溶液中で形成される末端鎖組み替えネットワークのレオロジー的研究を行うため、最近我々はブリッジ鎖のアフィン変形仮定を前提としないで架橋ミセルの揺動や拡散現象を取り込んだ非アフィンネットワーク理論を構築した [1]。この理論では揺動や拡散効果の大きさを表すパラメータ  $\epsilon_D \equiv D\beta_0^{-1}/na^2$  が導入されている。ここで  $D$  はミセルの拡散係数、 $\beta_0$  は熱運動による末端鎖の引き抜き確率、 $n$  は鎖の重合度、 $a$  は鎖を構成する統計単位のサイズであり、パラメータは架橋寿命内にミセルが拡散する領域の平均半径と平均 2 乗末端間距離との比を表している。 $\epsilon_D = 0$  の場合にアフィン仮定に該当し、 $\epsilon_D \rightarrow \infty$  で永久架橋ファントムゴム弾性理論に移行する。このような非アフィン組み替え理論の解析により、架橋ミセルの拡散係数の評価を通じてその構造やサイズをレオロジー測定結果から推論する道が開けつつある。今回の発表では、線型粘弾性へのパラメータ  $\epsilon_D$  の影響を復習した後、剪断開始流における応力の初期時間発展を調べ、既存の実験データと比較考察する。

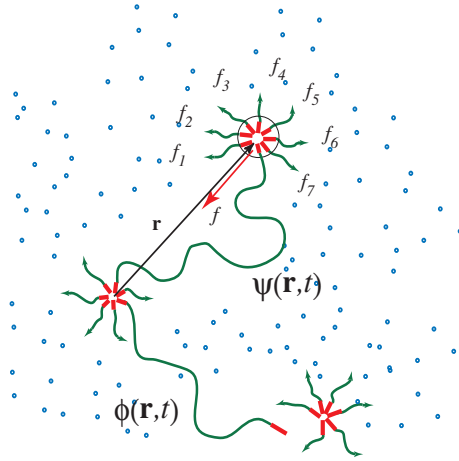


図 1: テレケリック会合高分子ネットワーク中のブリッジ鎖とダングリリング鎖の間の変換。ブリッジ鎖の末端にあるミセルに注目して、そのブラウン運動を張力を用いて記述する。

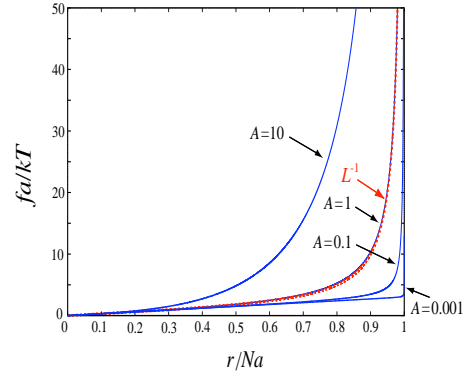


図 2: 非線型伸びきり効果を取り入れた張力モデル。振幅  $A$  により鎖の非線型性を表現する。 $A = 0$  はガウス鎖、 $A = 1$  はランジバン鎖（点線）に良好な精度で一致する。

[理論] 図 1 にあるように、注目するブリッジ鎖の末端が結合している架橋ミセルについてランジバン運動方程式をたて、これを末端ベクトル  $\mathbf{r}$  の指定されたブリッジ鎖の確率分布関数  $\psi(\mathbf{r}, t)$  と片末端が解離したダングリリング鎖の確率分布関数  $\phi(\mathbf{r}, t)$  に対する時間発展方程式に変換することにより、連立偏微分方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\bar{\mathbf{v}} \psi(\mathbf{r}, t)] &= D \nabla \cdot [\nabla + \mathbf{f}/k_B T + \nabla \ln K(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}, t) - \beta(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) + \alpha(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, t) \\ \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= D_1 \nabla \cdot [\nabla + \mathbf{f}/k_B T] \phi(\mathbf{r}, t) + \beta(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) - \alpha(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

を得る。ここで、 $\beta(\mathbf{r})$  はブリッジ鎖の崩壊確率、 $\alpha(\mathbf{r})$  はダングリリング鎖からブリッジ鎖への再結合確率、 $\mathbf{f}(\mathbf{r})$  は鎖の末端にかかる張力である。鎖の張力  $f$  は非線型伸長効果を取り入れるため  $f a / k_B T = 3\tilde{r}[1 + 2A\tilde{r}^2/3(1 - \tilde{r}^2)]$  の形に仮定した (図 2)。振幅  $A$  は非線型伸び切り効果を表し、 $A = 1$  の場合はランジバン鎖に近い。ここで、 $\tilde{r} = r/na$  は全長で規格化した末端距離である。また、ブリッジ鎖の崩壊確率は張力と 2 次の結合  $\beta(\mathbf{r}) = \beta_0(T) [1 + g\tilde{f}(\tilde{r})^2]$  を仮定する。

[線型粘弾性] 図 3 (左) に複素弾性率の数値計算結果を示している。これまで  $\epsilon_D$  による巾展開の結果を発表してきたが、今回は展開を用いない数値計算を行った。貯蔵弾性率  $G'$  は高周波数領域で  $\epsilon_D$  に依ら

ずに一定値を取り，低周波数領域で  $\epsilon_D$  と共に減少している．損失弾性率  $G''$  は  $\epsilon_D$  と共に高周波数領域で増加し，低周波数領域で減少することが分かった．従って，ゼロ剪断粘性率  $\eta_0$  も拡散の効果により減少することが分かる．緩和時間が揺動効果とともに短くなっていることに注意．これは架橋点が揺らぐことにより末端解離の確率が増大することによる．図3（右）には MD シミュレーションで得られた架橋ミセルの長時間拡散の様子をグラフにしてある．各曲線は末端鎖の異なる結合エネルギーに対応している．

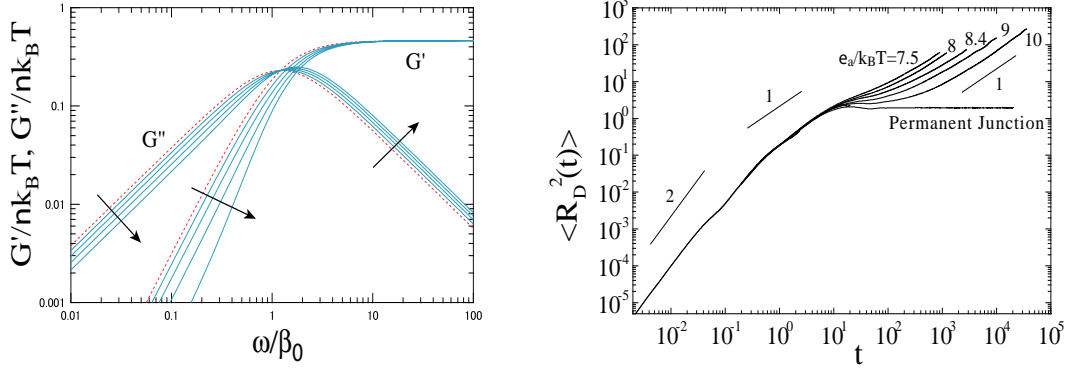


図 3: 複素弾性率の理論計算（左）と MD シミュレーションによる長時間拡散モード（右）

[剪断流開始後の応力の時間変化] 剪断応力，第一，第二法線応力の時間発展を時間について素朴な巾展開を行う方法で調べた．剪断応力については

$$\eta^+(t) = \eta^{(1)}t + \eta^{(2)}t^2/2! + \eta^{(3)}t^3/3! + \dots$$

と係数を定義したとき，関係  $\eta^{(1)} = G'(\omega \rightarrow \infty)$ ，ならびに  $\eta^{(2)} = -\lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega G''(\omega)$  が拡散定数によらずに成立し，3次係数は  $\eta^{(3)} = -(Q_0 + Q_2\dot{\gamma}^2)$  のような剪断速度依存性を有することが判明した．係数  $Q_0$  は正の数で拡散定数  $D$  に依存し， $Q_2$  は  $D$  によらず鎖がガウス鎖の場合には0となる．すなわち，時間の3次項が剪断速度に依存すれば，それは鎖の非線型伸び切り効果によるものと推定される．以前の研究 [2] ではガウス鎖の仮定のもとに計算を行ったので剪断速度依存性は時間の4次項から現れていた．非線型鎖の場合には3次項は剪断速度とともに増大するので，オーバーシュートする前に応力の急激な増大が観測されるはずである．実際のピーク値に達するまでの時間  $t_{\max}$  の計算には4次項の情報が必要である．オーバーシュートのピークは総変形量  $\gamma \equiv \dot{\gamma}t$  が一定値  $\gamma_{\max}$  に達した時点で生じるというのが定説になっているが，ブリッジ鎖の伸長特性により異なる振る舞いをする可能性がある．

法線応力の時間発展は

$$\psi_i^+(t) = \psi_i^{(2)}t^2/2! + \psi_i^{(3)}t^3/3! + \psi_i^{(4)}t^4/4! + \dots$$

( $i = 1, 2$  は第一，第二を表す) の形になり， $\psi_1^{(2)} = 2G'(\omega \rightarrow \infty)$ ， $\psi_1^{(3)} = -4\lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega G''(\omega)$  -diffusion term,  $\psi_1^{(4)} = -S_1^{(2)}\dot{\gamma}^2$  となる． $S_1^{(2)}$  は拡散に依存しない正の数である．また， $\psi_2^{(2)}$  は鎖の伸長特性を微妙に反映し，ガウス鎖では消え，非線型伸び切り効果によりわずかに負の値を取ることが判明した． $\psi_2^{(3)} = 4\lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega G''(\omega) + \text{diffusion term}$ ， $\psi_2^{(4)} = -(S_2^{(0)} + S_2^{(2)}\dot{\gamma}^2)$  となる．係数  $S_2^{(2)}$  は拡散によらない．

[1] F.Tanaka and T.Koga, *Macromolecules* **39** (2006) 17.

[2] F.Tanaka and S.F.Edwards, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **43** (1992) 289.