

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02777

研究課題名(和文)半屈曲性高分子の粘弾性の全容解明と補強理論への新展開

研究課題名(英文) Viscoelastic properties of semiflexible polymers and application to reinforcement effects

研究代表者

井上 正志 (Inoue, Tadashi)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：80201937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：屈曲性高分子の粘弾性は、セグメントの配向によるエントロピー弾性で記述できるが、半屈曲性高分子の場合には、配向に加えて、曲げモードと伸長モードが寄与すると予測されているが、その詳細は未解明であった。本研究では、ナノセルロースをはじめとするモデル高分子を用いて、希薄領域の粘弾性と複屈折緩和がMorse理論で記述できることを明らかにした。さらに、流体力学的相互作用と位相幾何学的相互作用を考慮することで、高濃度域での粘弾性を予測可能にした。さらに、半屈曲性高分子に特有な緻密からみ合い域の粘弾性の緩和機構を初めて明らかにした。また、からみ合い密度と分子構造の関係に関する普遍的な関数も明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の実現のために、セルロースナノファイバーなどの天然由来の新材料を有効に使うことが望まれている。本研究では、ナノファイバーが半屈曲性高分子として振る舞うことを着目し、その粘弾性と補強効果に関する基礎的かつ普遍的な知見を、希薄域から濃厚域まで初めて系統的に明らかにした。ナノファイバーならではの、細さに由来する熱運動により励起される曲げと伸長モードの寄与をあきらかにしている。本研究の成果を基に、天然由来のナノファイバーを用いた材料の物性に関して、その制御と向上が達成できると期待される。

研究成果の概要(英文)：The viscoelasticity of flexible polymers can be described by entropic elasticity due to segment orientation. In contrast, in the case of semi-flexible polymers, in addition to orientation, bending and elongation modes are expected to contribute to viscoelasticity. In this study, using poly(-benzyl L-glutamic acid) as a model polymer, we show that the Morse theory can describe viscoelasticity in the dilute region well. Furthermore, viscoelasticity at high concentrations can be reasonably predicted by considering hydrodynamic and topological interactions. In particular, viscoelasticity in the tightly entangled region, which is unique to semi-flexible polymers, was clarified for the first time with the strain-induced birefringence. In addition, we clarified a universal function for the relationship between entanglement density and molecular structure experimentally.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：粘弾性 半屈曲性高分子 緻密からみ合い 動的複屈折 からみ合いの普遍性 配向緩和

1. 研究開始当初の背景

近年、持続可能な社会の実現のために、軽量、高強度の高分子材料の創生が望まれている。こうした目的から、天然由来のセルロースナノファイバーが着目されている。セルロースナノファイバーは、ナノサイズの繊維であることが、半屈曲性高分子として振る舞うことが予測される。すなわち、ナノサイズがゆえに溶液中ではブラウン運動により、種々の揺らぎが生じる。この揺らぎは物性にも影響を与えるので、その正確な理解が望まれる。高分子の分子理論は、ナノファイバーの基礎理論となることが期待される。

高分子鎖の形態については、溶液中での回転二乗半径や固有粘度と分子量との関係が明らかにされ、みみず鎖モデルで記述できることが明らかになっている。このモデルでは鎖の剛直性を表す量として持続長 L_p を用いる。持続長は、鎖の曲げ剛性を κ とすると、 $L_p = \kappa/k_B T$ として与えられる。ここで、 k_B はボルツマン定数である。定義からわかるように、 L_p は剛性と熱運動の比である。鎖の全長 L を一定として、 $L/p \rightarrow \infty$ の場合はガウス鎖に、 $L/p \rightarrow 0$ の場合は剛直棒に対応し、 $L/p \sim 1$ が半屈曲性高分子に相当する。高分子鎖の形態に関する研究は進んでいるが、半屈曲性高分子の粘弾性等の動的性質に関しては、未完成である。半屈曲性高分子溶液の粘弾性に関しては実験データが不足し、理論的考察も十分行われていない。特に濃厚系の研究は、皆無といっても過言ではない。この原因は、適当なモデル系の欠如、理論的な困難性、社会的ニーズの不足等による。しかしながら、今日ではセルロースナノファイバー-CNF、糖鎖など、半屈曲性高分子と見なせる系、あるいは剛直性を考慮すべき系が新たな研究対象となっており、基礎科学として需要が高まっている。

屈曲性高分子系や棒状高分子では、応力はセグメントの配向で記述できることが確立されて、応力光学則と呼ばれる。応力光学則は屈曲性高分子理論の基礎をなし、既存の管模型(レプテーションモデル)等の分子理論は、すべて応力光学則に立脚している。しなしながら、Fig. 1のように半屈曲性高分子では、応力にはセグメントの配向緩和に加えて、曲げと伸長モードが寄与するのに対し、複屈折には配向のみが支配的になるため、応力光学則が成立しない。半屈曲性高分子の理論的理解には、既存の理論を越えた挑戦的なアプローチが必要になる。

半屈曲性高分子の二つ目の特徴として、持続長の大きさを利用して、からみ合い長が持続長より短い「緻密からみ合い系」を実現できることにある。この「緻密からみ合い系」は、これまで全く研究されてこなかった分野である。緻密からみ合い系では、曲げモードが支配的になると予想される。そのダイナミクスの解明は、実験系の創出とともに挑戦性が高い課題である。緻密からみ合い系は、学術的な意義が高いのみならず、実用的にも重要である。セルロースナノファイバー-CNFの有効利用のために、緻密からみ合い系の物性理解が有効な知見を与える。

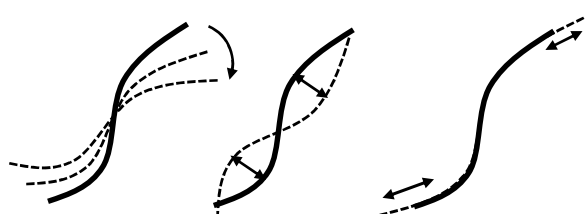


Fig. 1. 半屈曲性高分子の緩和モード 左から、配向緩和、曲げモード、伸長モード

2. 研究の目的

半屈曲性高分子の物理化学は、溶液論を中心に展開されてきた。静的な性質については、確立されているといつてもよい。しかしながら、半屈曲性高分子の粘弾性等の動的な性質については、理論的困難性から確立されていない。粘弾性では、希薄溶液中での測定事例が数件あるが、詳細な理論的検討が行われていない。さらにはからみ合い系においては、粘弾性測定すら存在しない。この背景には、通常、粘弾性測定には、低揮発性溶媒が望ましいが、適当な単分散の半屈曲性高分子溶液のモデル系がなかったことがある。近年、我々はセルロースフェニルカルバメートのリン酸トリクレジルが粘弾性研究に適していることを発見した¹⁾。本研究では、セルロースフェニルカルバメート系とポリ-ベンジル-L-グルタミン酸等を用いて、からみ合い半屈曲性高分子の粘弾性の全容を解明する。特に、からみ合い長が持続長より短くなる「緻密からみ合い系のモデル系」を創出し、そのダイナミクスの解明を目指す。

3. 研究の方法

半屈曲性高分子溶液の粘弾性の全容を解明には、粘弾性測定に適したモデル系の創出が必要である。この課題の解答としては、希薄溶液物性がすでに解明されているセルロースフェニルカルバメートCPC¹⁾を利用する。近年、CPCが粘弾性測定に適した高沸点溶媒であるリン酸トリクレジルTCPに溶解することが判明した。その他、ポリ-ベンジル-L-グルタミン酸、DNA、ゼサン等も適宜使用した。

半屈曲性高分子の理解には、配向、曲げ、伸長を区別して理解することが極めて重要である。実験的には、配向緩和と曲げモード・伸長モードの区別は、複屈折測定を用いて可能である。本

研究では、粘弾性と複屈折測定同時測定を行い、粘弾性緩和における配向緩和と曲げ・伸長の寄与を分離し、半屈曲性高分子の特徴を定量的に解明する。緻密からみ合い系では、複屈折緩和を利用して、配向緩和モードと曲げモードの分離を行った。

4. 研究成果

1) 半屈曲性高分子溶液の線形粘弾性²⁾ 二種類のポリ- β -ベンジル-L-グルタミン酸 (PBLG) ($M_w = 1.11 \times 10^5$ g/mol, 2.31×10^5 g/mol) を用いて種々の濃度の m -クレゾール溶液を準備した。粘弾性測定と動的複屈折測定を行い、複素弾性率 $G^*(\omega)$ と複素歪光学係数 $K^*(\omega)$ を濃度の関数として求めた。

$$G^* = G_p^* + G_s^* \quad (1)$$

$$K^* = K_p^* \quad (2)$$

ここで、添字 P と S は高分子と溶媒の寄与を表す。

濃度の増加とともに、高分子の寄与が増加し最も高濃度の場合には、Zimm モデル ($G' \propto G'' \propto \omega^{3/2}$) のような挙動が観測されたが、複屈折では単一緩和に近く、高周波数域に曲げモードと伸長モードの寄与があることを示した。低濃度域では、 $G^*(\omega)/c$ と $K^*(\omega)/c$ は、それぞれ濃度に依存しなくなったので、これを無限希釈での固有値 $[G^*(\omega)]$ と $[K^*(\omega)]$ とみなした。 $G_p^*(\omega)$ には、配向緩和成分 $G_{or}^*(\omega)$ 、曲げモード $G_{curv}^*(\omega)$ 、伸長モード $G_{tens}^*(\omega)$ が含まれる。 $K_p^*(\omega)$ には、配向緩和成分 $K_{or}^*(\omega)$ と曲げモード $K_{curv}^*(\omega)$ が含まれる。

$$[G_p^*(\omega)] = [G_{or}^*(\omega)] + [G_{curv}^*(\omega)] + [G_{tens}^*(\omega)] \quad (3)$$

$$[K_p^*(\omega)] = [K_{or}^*(\omega)] + [K_{curv}^*(\omega)] \quad (4)$$

$[G^*(\omega)]$ と $[K^*(\omega)]$ について、 $L < L_p$ の高分子に対する Morse らの理論³⁾ との比較の一例を Fig. 2 に示す。図から分かるように、実験結果と理論は良く一致した。

次に有限濃度域では、流体力学的相互作用と位相幾何学的相互作用を考慮して、遅延因子 a を導入した。

$$G^*(\omega) = c[G_{or}^*(a_{tp}a_{hd}\omega)] + c[G_{curv}^*(a_{hd}\omega)] + c[G_{tens}^*(a_{hd}\omega)] \quad (5)$$

ここで、 a_{tp} と a_{hd} は分子運動の遅延を表す因子で、前者は位相幾何学的相互作用を、後者は流体力学的相互作用に由来する。得られた a_{tp} と a_{hd} は c/c^* の関数として表すことができ、既存の理論と矛盾しなかった。ここで c^* は、高分子の重なり濃度である。より高濃度域では、 $G_{curv}^*(a_{hd}\omega)$ のモード分布が変化し、からみ合いに由来する曲げモードが出現することがわかった。

2) 緻密からみ合い高分子の非線形レオロジー⁴⁾

DNA は生体物質として広く自然界に見られる。二重螺旋構造を取ることが知られており、このため半屈曲性高分子として振る舞い、比較的濃度で緻密絡み合い状態 (tightly entangled) になるが、このことは認識されていない。本研究では、DNA 溶液の粘弾性と動的複屈折について検討した。いずれの結果についても、ゴム状平坦領域が観測された。 $c < 15$ mg/mL では、 G^* と K^* の周波数依存性は一致し、応力光学則 $K^* = CG^*$ が成立したが、それ以上の濃度では成立しないことがわかった。この結果は、曲げモードがゴム状平坦弾性率に寄与しているためである。これはからみ合い長さ L_e が Kuhn 長 L_K より小さく、溶液が緻密からみ合い域になったことを示すものである。

次に、緻密からみ合い域の非線形粘弾性について検討した。このために、定常ずり粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ のずり速度 $\dot{\gamma}$ 依存性と粘度成長関数 $\eta^+(t)$ を測定した。通常のからみ合い域 (loosely entangled) では、定常粘度のずり速度依存性は、複素粘度の周波数依存性と似ており、Cox-Merz 則と呼ばれる。これに対し、緻密からみ合い域では、濃度の増加とともに $\eta(\dot{\gamma})$ の $\dot{\gamma}$ 依存性は強くなり、Cox-Merz 則は成立しなくなった。一方、高せん断速度での $\eta^+(t)$ には、絡み合い域では共通して、ストレスオーバーシュートが観察された。せん断応力が最大値となる最大ひずみ γ_m は、低濃度の通常のからみ合い系では、 $\gamma_m = 2$ で観測された。これは通常の柔軟な高分子の挙動と同じである。一方、密に絡み合った領域では濃度が高くなるにつれて、 γ_m は小さくなった。このような特徴は、からみ合い域が低濃度で現れるため、からみ合い網目の密度が低く、いわゆる管模型にお

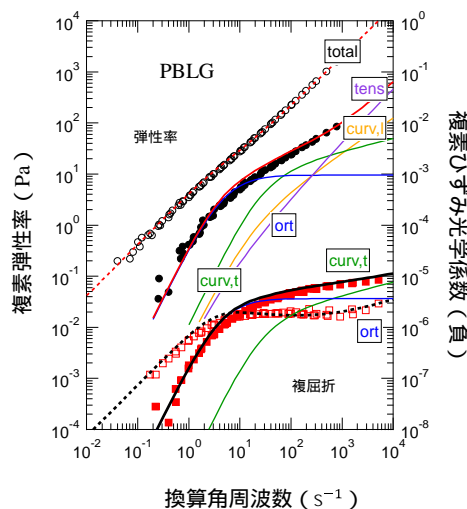


Fig. 2. PBLG 溶液の弾性率及びひずみ光学係数の配向モード、曲げモード、伸長モードへの分離。

る管が容易に破綻するためと考えられる。

このような緻密からみ合い域の粘弾性の特徴は、本研究により初めて明らかにされた。

3) ナノセルロースの粘弾性と複屈折⁵⁾ 持続可能な社会の実現のために、天然素材であるナノセルロース NC に期待が寄せられている。NC には、繊維状のセルロースナノファイバー CNF と紡錘形のセルロースナノクリスタル CNC が存在する。

CNC 水溶液の動的粘弾性と複屈折を測定した。CNC 水溶液は、0.01wt%でも重なり合いが生じるため、ごく低濃度での測定が不可欠で、このために高感度動的複屈折測定装置を開発した。測定から明らかになったことは、 G' には明確な特徴的な緩和過程が観測されず、また高周波数域で冪乗則を示した。これは、棒状高分子の挙動とは全く異なる。棒状分子の場合であれば、配向緩和モードのみが粘弾性緩和に寄与し、また緩和時間は長さの 3 乗に比例することがわかっている。粘弾性緩和時間の分布を求めれば、長さ分布の評価が可能である。測定結果から CNC が半屈曲性高分子として振る舞いことが判明し、内部モードのために長さ分布があり、かつ持続長が不明な場合には、解析を行うことができなかった。一方、複屈折では明確な緩和が観測され、棒状高分子に近い結果を示した。そこで Morse 理論に従い、解析を行った。まず、ひずみ光学係数の緩和時間分布を求め、緩和時間から繊維長さを求めることができた。こうして得た長さ分布は、電子顕微鏡写真の解析結果とよく一致した。長さ分布が分かれば、持続長のみをパラメータとして Morse 理論を複素弾性率に適用することで、結果として持続長を求めることができた。さらに CNC を等方性材料と仮定し、持続長から繊維のヤング率 E を求めることができる。得られた E は 10^9 Pa 程度となり、CNC がさほど固くないことがわかった。これは、CNC が異方的であり、曲げ剛性が低いためと考えられる。言い換えれば、CNC はスパゲッティーを束にしたような状態で、ヤング率が高くても、曲げに対しては、スパゲッティー一本は周りと同じ強い相互作用を持たないので、滑りによって弾性が低下する。以上のように弾性率と複屈折の同時測定は、CNC の新しい解析方法を提供するものである。特に複屈折測定は、配向モードのみが関与するので、緩和時間分布から CNC の長さ分布の知見が得られるメリットがある。

4) からみ合いと分子構造⁶⁾ 高分子のからみ合いは、位相幾何学的相互作用によるもので、高分子鎖が違いに通抜けできないことによる。からみ合いの程度は、ゴム状平坦弾性率 G_N から評価することができる。 G_N と分子構造の関係については、これまでに研究されてきており、屈曲性高分子の場合には、充填長 (Packing length) p を用いて、説明されてきた。しかしながらこの G_N と p の関係は、多糖の溶液等では成立しないことが指摘され、からみ合いと分子構造の関係は、現代に至っても未解決問題の一つであった。本研究では、DNA 緩衝溶液、ゼンサン水溶液について粘弾性測定を行い、 G_N の濃度依存性を求めた。さらに、セルロース等の多糖溶液の G_N と L_K を文献調査から集めた。その結果、 G_N を換算弾性率 $\tilde{G}_N \equiv (k_B T)^{-1} G_N L_K^3$ に、重量濃度 c を換算濃度 $\tilde{c} \equiv c L_K^2 M_L^{-1}$ に換算することで、高分子種によらない普遍的な $\tilde{G}_N - \tilde{c}$ 関係が得られることを実験的に初めて明らかにすることができた。ここで M_L は単位経路長あたりの高分子鎖のモル質量である。 \tilde{G}_N と \tilde{c} は、それぞれ L_K を一辺とする体積内のからみ合い数と高分子の数を表している。Fig. 7 に示したおり、 \tilde{G}_N と \tilde{c} の関係は \tilde{c} に応じて三つの領域に分けることができた。

領域 I: $\tilde{c} < 1$ では、 $\tilde{G}_N \propto \tilde{c}^{2.3}$ となって、屈曲性高分子の挙動を示した。 $\tilde{c} < 1$ では、セグメントの近傍には他のセグメントがほとんどいないことを表しており、この場合の接触確率は、ガウス鎖の接触で決まる (Lin-Noolandi-Colby 型)。

領域 II: $1 < \tilde{c} < 160$ では、 $\tilde{G}_N \propto \tilde{c}^2$ の関係を満たした。この領域では、からみ合いはセグメントの接触確率で決まることが明らかになった。

領域 III: $160 < \tilde{c}$ の場合は、 $\tilde{G}_N > \tilde{c}$ で特徴づけることができ、緻密からみ合い域に相当する。 $\tilde{G}_N \propto \tilde{c}^{1.4}$ となり、セグメントの近傍に多数のセグメントが存在し、この場合の接触確率は、セグメント濃度の 2 乗で決まることになるが、 L_K の長さでは高分子は湾曲しているため、2 乗より弱い指数 (Morse 型) を示すことになる。

屈曲性高分子では鎖の太さ d が L_K と同程度であるため、 $\tilde{c} \gg 1$ とはならず、緻密からみ合い域を示さない。半屈曲性高分子では、 $d \ll L_K$ が可能であるから、 $\tilde{c} \gg 1$ が実現可能となる。屈曲性高分子のメルトの結果は、上記の普遍的な挙動からの上方向へのずれが認められる。メルトでは、高分子の太さによって接触確立が増加している可能性がある。

以上の成果は、高分子のからみ合いの本質について、新しい知見を与えるもので、今後、高分子ブレンドのからみ合いやポトルブラシ状ポリマクロモノマー⁷⁾、緻密からみ合い域の粘弾性など、種々の剛直な高分子の物性理解に活用できるものと期待される。

5) 補強効果⁸⁾ 高分子材料の補強のために、ナノ粒子やナノファイバーの利用が期待されている。しかしながら、ナノ材料の補強効果については、十分理解されているとは言い難い。本研究では、流動光学的手法を用いて、高分子の補強効果について検討した。結果の一例を Fig. 3 に示す。数パーセントの CNF の添加によって、ゴム状平坦領域の弾性率が大きく増加することがわかった。一般に、球状粒子の補強効果は、Einstein の粘度式を用いて考えることができる。

$$\frac{G}{G_m} = 1 + 2.5\phi \quad (6)$$

ここで、 G は補強材を含む試料の弾性率、 G_m は母材の弾性率である。(6)式は、補強粒子のサイズによらず、粒子の体積のみで補強効果が決まることを示している。棒状粒子(繊維)の場合には、第2項の比例係数が変わり、理論によって異なるが棒のアスペクト比 ξ 程度となる。

$$\frac{G}{G_m} \sim 1 + \xi\phi \quad (7)$$

CNFの添加によって得られたゴム状領域での大きな補強効果は、従来の補強理論により定性的に説明可能である。一方、高周波数域のガラス状領域では、弾性率の増加はわずかであり、CNFの弾性率が母材に比べあまり差がないことを示し、溶液の実験と矛盾しない。

複屈折の測定により、変形時にマトリックス高分子と補強粒子が保持する応力を分離評価することができる。この方法により、補強効果について正確に理解することができる⁹⁾。これまでの研究から、分散性が良いシリカナノ粒子の補強効果は、マトリックス高分子が固体状態では、マイクロメカニクス理論の予想と一致した。一方、マトリックス高分子がゴム状の場合には、粒子の表面でのガラス化した2nm程度の厚みの高分子を考える必要があった⁹⁾。CNFの場合には、この効果を考えても繊維補強のマイクロメカニクス理論では、定量的な結果が得られなかった。

この結果は、CNFの屈曲性を考慮すべきであることを示している。半屈曲性高分子の分子理論を、粘性媒体中から粘弾性媒体に拡張すると、合理的な説明が可能であった。例えば、Fig.3におけるガラス転移領域の緩和時間分布は、CNFの添加によって広がり、冪乗則型の緩和が認められた。この緩和の起源は、CNFの伸長モードと考えることができ、半屈曲性繊維による補強効果の特徴と考えることができた。

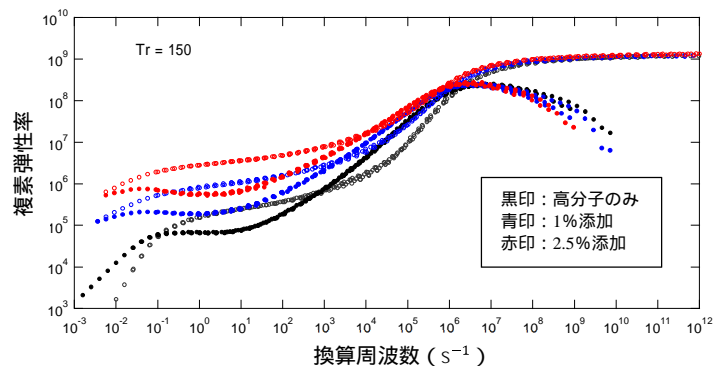


Fig. 3. CNFの補強効果の例。

以上、本研究の成果をまとめると、以下のようになる。

- 1) 半屈曲性高分子の希薄域の粘弾性を、持続長から定量的に記述する方法を確立した。さらに有限濃度域における粘弾性も、予測可能となった。
- 2) 半屈曲性高分子の特徴である緻密からみ合い域の粘弾性の特徴を明らかにした。
- 3) 高分子の基礎的な問題であるからみ合いと分子構造との関係を明らかにした。
- 4) ナノセルロースに半屈曲性高分子の分子モデルを適用することで、その長さ分布や持続長の決定を可能にした。
- 5) ナノセルロースをモデル系とし、半屈曲性繊維の補強効果を実験的に始めて明らかにした。

本研究の実施により、半屈曲性高分子のみならず、高分子のからみ合いと粘弾性発現機構についての知見を深めることができ、当初の目的を達することができた。本研究で得られた成果は、基礎研究に留まらず、ナノセルロースを始めとした半屈曲性高分子をベースとした新規材料の開発にも、有用な知見を与えるものである。研究の遂行にあたっては、科学研究費補助金により効率的に実施することができた。ここに記して謝意を申し上げる。

参考文献：1) Okada Y, Goto Y, Tanaka R, Katashima T, Jiang X, Terao K, Sato T, Inoue T *Macromolecules* **51**, 9626 (2018). 2) Inoue T, Furusawa N, Urakawa O *Macromolecules* **54**, 11360 (2021). 3) Shankar V, Pasquali M, Morse DC *Journal of Rheology* **46**, 1111 (2002). 4) Kinoshita M, Urakawa O, Inoue T *Nihon Reoroji Gakkaiishi* **50**, 225 (2022). 5) Tanaka R, Kashiwagi Y, Okada Y, Inoue T *Biomacromolecules* **21**, 408 (2020). 6) Inoue T, Kinoshita M, Urakawa O *Macromolecules*, (under review). 7) Iwawaki H, Urakawa O, Inoue T, Nakamura Y, Matsumiya Y, Watanabe H *Macromolecules* **53**, 7096 (2020). 8) Noda T, Inoue T *Macromolecules*, (to be submitted). 9) Inoue T, Narihisa Y, Katashima T, Kawasaki S, Tada T *Macromolecules* **50**, 8072 (2017)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kinoshita Masumi, Urakawa Osamu, Inoue Tadashi	4. 巻 50
2. 論文標題 Rheology of Tightly Entangled DNA Aqueous Solutions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 225 ~ 233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.225	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 Inoue Tadashi	4. 巻 3
2. 論文標題 Strain-Induced Birefringence of Amorphous Polymers and Molecular Design of Optical Polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 2264 ~ 2273
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.1c00149	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 Inoue Tadashi, Furusawa Naomi, Urakawa Osamu	4. 巻 54
2. 論文標題 Linear Viscoelasticity and Birefringence of Poly- γ -Benzyl-L-Glutamate Solutions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 11360 ~ 11371
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c01398	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 Inoue Tadashi	4. 巻 47
2. 論文標題 Precision Analysis of Polymer Rheology by Simultaneous Measurement of Viscoelasticity and Birefringence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 169 ~ 176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.47.169	査読の有無 無
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 Inoue Tadashi, Furusawa Naomi, Urakawa Osamu	4. 巻 54
2. 論文標題 Linear Viscoelasticity and Birefringence of Poly- α -Benzyl-L-Glutamate Solutions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 11360 ~ 11371
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c01398	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 Shangwei Li, Urakawa Osamu, Inoue Tadashi	4. 巻 54
2. 論文標題 Rheo-Optical Study on the Viscoelastic Relaxation Modes of a Microgel Particle Suspension around the Liquid/Solid Transition Regime	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3270 ~ 3280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c02205	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 Inoue Tadashi	4. 巻 3
2. 論文標題 Strain-Induced Birefringence of Amorphous Polymers and Molecular Design of Optical Polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 2264 ~ 2273
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.1c00149	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 Matsumoto Atsushi, Yoshizawa Ryota, Urakawa Osamu, Inoue Tadashi, Shen Amy Q.	4. 巻 54
2. 論文標題 Rheological Scaling of Ionic Liquid-Based Polyelectrolytes in the Semidilute Unentangled Regime from Low to High Salt Concentrations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5648 ~ 5661
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00576	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 Masumi Kinoshita, Urakawa Osamu, Inoue Tadashi	4. 巻 50
2. 論文標題 Rheology of Tightly Entangled DNA Aqueous Solutions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 225 ~ 233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.225	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 Iwawaki Hiroshi, Urakawa Osamu, Inoue Tadashi, Nakamura Yo, Matsumiya Yumi, Watanabe Hiroshi	4. 巻 53
2. 論文標題 Rheo-Optical and Dielectric Study on Dynamics of Bottlebrush-like Polymacromonomer Consisting of a Polyisoprene Main Chain and Polystyrene Side Chains	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7096 ~ 7106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c01041	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 Tamura Eiko, Kume Takuji, Okamoto Shigeru, Inoue Tadashi	4. 巻 52
2. 論文標題 A rheo-optical study on the linear viscoelasticity and molecular dynamics of block copolymer solutions forming hexagonal close-packed cylindrical domains	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1085 ~ 1091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-0346-5	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 Tanaka Reina, Kashiwagi Yu, Okada Yuki, Inoue Tadashi	4. 巻 21
2. 論文標題 Viscoelastic Relaxation of Cellulose Nanocrystals in Fluids: Contributions of Microscopic Internal Motions to Flexibility	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Biomacromolecules	6. 最初と最後の頁 408 ~ 417
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.biomac.9b00943	査読の有無 無
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 Urakawa Osamu, Yasue Ayaka	4. 巻 11
2. 論文標題 Glass Transition Behaviors of Poly (Vinyl Pyridine)/Poly (Vinyl Phenol) Revisited	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1153 ~ 1153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11071153	査読の有無 無
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 Kuray Preeya, Noda Takeru, Matsumoto Atsushi, Iacob Ciprian, Inoue Tadashi, Hickner Michael A., Runt James	4. 巻 52
2. 論文標題 Ion Transport in Pendant and Backbone Polymerized Ionic Liquids	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6438 ~ 6448
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b02682	査読の有無 無
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 Kashiwagi Yu, Katashima Takuya, Takashima Yoshinori, Harada Akira, Inoue Tadashi	4. 巻 47
2. 論文標題 Effect of Host-Guest Interaction on Swelling Behavior and Equilibrium Swollen State of Host-Guest Gel	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 99 ~ 104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.47.99	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Tadashi Inoue
2. 発表標題 Viscoelastic properties of tightly entangled polymeric systems
3. 学会等名 International congress on rheology 2020, (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木下真寿美
2. 発表標題 半屈曲性高分子溶液の緻密からみ合い系の粘弾性
3. 学会等名 第68回レオロジー討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上正志
2. 発表標題 Nonlinear Rheology of Semiflexible Polymer Solutions
3. 学会等名 Annual European Rheology Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上正志
2. 発表標題 Rheology in Japan
3. 学会等名 The 2nd Materials Research Society of Thailand International Conference (MRS-Thailand 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上正志
2. 発表標題 Viscoelastic Properties of Semiflexible Polymers and Cellulose Nanofibers
3. 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上正志
2. 発表標題 Pendant vs Backbone: Ion conductivity of polymerized ionic liquids
3. 学会等名 Korea-Japan Joint Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上正志
2. 発表標題 セルロース誘導体およびセルロースナノファイバーの粘弾性特性
3. 学会等名 2019年度第68回高分子学会北陸支部研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上正志
2. 発表標題 粘弾性と複屈折の同時測定による高分子レオロジーの精密解析
3. 学会等名 レオロジー学会年会：受賞講演 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔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	浦川 理 (Urakawa Osamu) (70273539)	大阪大学・理学研究科・准教授 (14401)	

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
---------	---------