

機関番号：14401

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20340112

研究課題名 (和文) 一本鎖のガラス転移：非平衡ゴム弾性へのアプローチ

研究課題名 (英文) glass transition of a single chain : approach for rubber elasticity  
In non-equilibrium state

研究代表者

井上 正志 (INOUE TADASHI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：80201937

研究成果の概要 (和文)：低沸点溶媒を用いることにより，高分子と溶媒分子のダイナミクスを分離し，溶液中での高分子のガラス転移，すなわち分子間相互作用が弱く一本鎖に近い状態でのガラス転移を精度よく評価することが可能になった。

ポリスチレン誘導体を利用して，分子構造の違いがガラス転移に及ぼす効果について系統的に検討した．この結果溶液中での  $T_g$  は，主として分子内協同性によって決まっていることが明らかとなった。

研究成果の概要 (英文)：The glass transition of polystyrene (PS) dissolved in mesitylene (MSL) was studied. The complex shear modulus of the polystyrene solutions was measured over a wide temperature range. The modulus data were time-temperature superposed to construct the composite curve. The frequency dependence of the modulus corresponding to the glass transition of polystyrene was well described by the linear damped torsional oscillator model, suggesting that the chain connectivity of PS governs the glassy relaxation in the solutions and the inter-chain interaction has a minor effect on this relaxation, which is quite different from the situation in bulk PS.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2009 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	12,800,000	3,840,000	16,640,000

研究分野：高分子物理化学

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：ガラス転移 応力光学則 ゴム弾性

## 1. 研究開始当初の背景

高分子は，主鎖の炭素-炭素結合の比較的  
自由な回転運動のため，屈曲性に富んだ構造  
を持ち，溶液中での高分子の形態は，時々  
刻々と変化する．したがって，例えば粘弾性測  
定を行えば，形態の変化は Rouse-Zimm モ

ードとして観測される．しかしながら，この  
研究で取り上げるある種の高分子系では，主  
鎖の炭素-炭素結合の回転が制限され，鎖の  
広がり自由回転鎖(屈曲性の鎖)に近いが，  
その運動性が極めて低い状態になる．観測時  
間より鎖の形態の変化に必要な緩和時間が

長くなれば、それはガラス転移とみなすことができ、希薄溶液中での「一本鎖のガラス転移」と呼ぶことができる (P.G. De Gennes, 「高分子の物理学」). 主鎖の回転の障壁が 50-100kJ/mol であれば、鎖の形態が平衡に達するために必要な時間は、0.1ms~1DAY といわれている (Müller et al., *Macromol. Chem. Phys.* 207,193(2006)). ここで重要な点は、鎖の形態はガウス鎖であって、通常の高分子と比べ局所的な運動性のみが低下している点である. 言わばくしゃくしゃの針金のような状態である. このように、静的には屈曲性でありながら、動的には剛直な高分子のダイナミクスは、適当なモデル系がなかったために、これまで十分検討されていない. 一般的には剛直な高分子というと棒状の半屈曲性高分子であって、形態がガウス分布に従わない静的に剛直な高分子である. また、内部運動については、観測時間中には、すべての形態をとることが可能であり、本研究で取り扱う高分子とは、まったく対照的である. 「一本鎖のガラス転移」はマイクロブラウン運動の凍結であり、ゴム弾性の起源であるエントロピー弾性の概念は適用できない. 局所運動より速い刺激に対する高分子鎖の弾性的応答を解明するために、「一本鎖のガラス転移」は格好の研究対象である. 弾性的応答の分子論的起源は、恐らくエネルギー的なものである. 本研究ではその定量的な評価を行い、エントロピー弾性論による表式との比較を行う.

## 2. 研究の目的

高分子の応力表式とは、何を意味するのか? 熔融高分子の粘弾性は、セグメントの概念を用いて定式化される. 粘弾性セグメントは、鎖の最小の運動単位として考えることができる. 熔融高分子の応力表式は、粘弾性セグメントの変形による配向を記述すれば得られる. 動的な粘弾性セグメントと、鎖の広がりから定められる静的なセグメントの関係は、一般的な合成高分子の場合、熔融状態ではほぼ等しい (T. Inoue, and K. Osaki, *Macromolecules* 29, 1595(1996)). この理論的根拠は、研究代表者によって与えられた (T. Inoue, *Macromolecules* 39,4615 (2006)). しかしながら、希薄溶液中では、動的なセグメントは静的セグメントより数倍大きくなる (T. Inoue, *Macromolecules* 39, 4615 (2006)). この原因は、Larson によると、主鎖の炭素-炭素結合の回転の障壁エネルギーに関係していると考えられている (Larson, *Macromolecules* 37, 5110 (2004)). この理論によると、障壁エネルギーが大きいと、溶媒の流れによるセグメントの変形が抑制され、最小の運動単位である動的セグメントが大きくなるとされている. これは内部モ

ードの減少を意味し、粘弾性スペクトルに影響が現れると予想される. 通常の高分子では回転の障壁は、10kJ/mol 程度であり、セグメント運動の遅延はさほど大きくなく、測定はあまり容易ではない.

本研究では、分子構造と動的セグメントの大きさの関係を詳細に調べることを目的とする. さらに、回転が許されず、形態変化に長時間が必要となる場合、すなわち非平衡状態でエントロピー弾性の概念が適用できない場合について、高分子鎖の弾性応答を精密に評価し、その分子論的起源を明らかにすることを目的とする.

## 3. 研究の方法

本研究では、一本鎖のガラス転移の観測という困難なテーマ実現のため、可能性のある方法について、多方面からアプローチを行った. このため、方法は多岐にわたるが、試料合成、装置開発、測定に大別できるので、この順に述べる.

### (1) 試料の合成

主鎖の炭素-炭素結合の回転の制限が大きい高分子として、ポリノルボルネン類の合成を行う. この高分子の合成には、種々の触媒系が利用できることが知られている. これまでの研究から、置換基が溶解性等に大きな影響を及ぼすことが明らかになっており、置換基を持たない場合、溶媒に不溶で扱いにくい. 5-ヘキシルノルボルネン、5-ブチルノルボルネンが種々の溶媒に可溶で、本研究に適していると考えられ、ポリ(5-ヘキシルノルボルネン)、ポリ(5-ブチルノルボルネン)など、ポリ(5-n アルキルノルボルネン)類の合成を行う.

### (2) 装置開発

①光ピンセット法による高周波数粘弾性測定装置の開発 希薄溶液系では、粘弾性緩和の緩和時間は短く、一般的なレオメーターで測定を行うことは困難である. 本研究では、光ピンセットを利用してパーティクルトラッキング法に基づいた高周波数粘弾性測定システムの構築を行う. すなわち、光によって拘束された小玉の位置を測定して自己相関関数を求め、それから粘弾性関数を求める. この方法はすでに多方面で活用されているが、本研究では、1kHz 程度の時間域の測定を目指して、装置開発を行う.

② 流動複屈折測定装置の開発. 当研究室が所有している複屈折・粘弾性測定装置は熔融体用であるため、希薄溶液用の装置を開発する. このため既存の粘弾性測定装置を改造し、これに複屈折測定用の光学系を取り付ける. 高感度の測定を行うために、希薄溶液の粘弾性測定および複屈折測定は、本研究の遂行上不可欠である. 応力光学係数の測定から、光学的セグメントサイズを求めることが主

たる用途であるが、この目的には、高周波数による測定は必ずしも必要であるなく、現有の装置の改造で十分対応できる。

### (3) 溶液物性の評価.

①高分子試料の希薄溶液について光散乱測定を行い、鎖の形態がガウス鎖で近似できるかどうかを確認し、静的セグメントの大きさを評価する。光散乱測定については、希薄溶液物性を専門とする研究室の協力が得られる予定である。次に上記の試料について、固有粘度測定を行う。内部モードが凍結されていけば、固有粘度は小さくなるべきである。固有粘度測定には当研究室に既設の装置が利用できる。希薄溶液について誘電測定を行い、内部モードが遅延されているか確認し、回転の障壁と遅延の関係について明らかにする。誘電測定には、当研究室に既設の装置が利用できる。

### ②溶融体の物性の評価

高分子試料のバルク試料について、現有装置によりガラス転移温度以上で粘弾性測定と複屈折測定を行い、応力光学係数を評価する。応力光学係数は、光学的セグメントの大きさの指標となる。ガラス転移温度が高すぎる場合には、適当な可塑剤を加え測定を行う。

### ③低沸点溶媒を用いた溶液測定

高分子と溶媒のダイナミクスを分離するため、従来測定が困難であった低沸点溶媒を用いた高分子溶液について、適切な溶媒蒸発装置の開発と急速冷却法を開発し、粘弾性測定を試みる。

## 4. 研究成果

(1) 本研究では、高分子の溶液内での速いダイナミクス観測のために、**Laser Particle Tracking** 法を用いた粘弾性測定装置の開発を行った。幸いにも、高周波数域での粘弾性を精度よく測定する装置を開発できた。

(2) 装置開発と並行して、高分子溶液のガラス転移に関する測定を進めた。その結果、特殊な高分子を用いなくても、低沸点のガラス化溶媒（メシチレン）を用いれば、高分子溶液では、二つのガラス転移が観測されることを明らかにすることができた。高分子溶液の場合には、速い緩和は溶媒のガラス転移に、遅い緩和は高分子のガラス転移による。

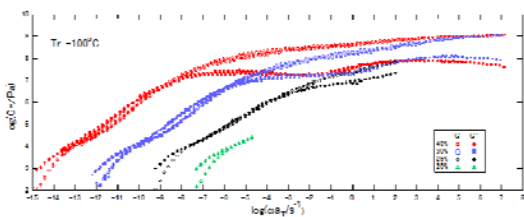


Fig. 1 高分子溶液の複素弾性率. 高分子と溶媒のガラス転移が別々に観測される。

高分子のガラス転移の運動モードを解析すると、**Damped Torsional Oscillator** モデルでうまく記述することができるが、本研究により初めて明らかとなった。この結果は、溶液中では分子間協同性が弱められ、高分子の連結性による運動モードが観測されることを意味する。

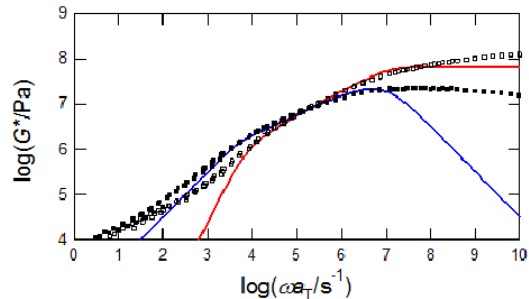


Fig.2 溶液中での高分子のガラスモード. 図中の曲線は Damped Torsional Oscillator モデルによる計算曲線。なだらかな緩和の様子がよく再現されている。

(3) ポリスチレン/メシチレン溶液について誘電測定を行った。メシチレンは構造対称性のため誘電応答を示さず、高分子の分子運動による誘電緩和のみが観測される。誘電緩和と粘弾性測定結果を比較検討したところ、高分子のガラス転移には、低分子の緩和が含まれていないこと、すなわち高分子と溶媒の協同性が発現していないことが確認された。さらに、溶融体では、粘弾性緩和関数と誘電緩和関数に高い類似性が現れるが、溶液ではこの類似性が喪失することが明らかとなった。これは、前述のように、溶液では高分子のダイナミクスが分子内相互作用を反映したものに変化するが、このような分子運動様式の変化に対して粘弾性緩和関数は敏感であるが、誘電緩和関数が鈍感であることに由来する。従来の研究では、ガラス転移に関して誘電緩和を用いた研究が多いが、粘弾性測定が不可欠であること、本研究により示すことができた。

(4) 溶液中での高分子のガラス転移と分子構造との関係について、ポリスチレン誘導体を用いて研究を行った。この結果、溶液中での  $T_g$  は、主鎖の回転障壁によって、すなわち分子内協同性によって決まっていることが明らかとなった。

以上、当初の想定とは、少し異なって展開となったが、高分子のガラス転移について予想を上回る成果を上げることできた。当初は、高分子のダイナミクスを遅延させることで、ガラス化を試みたが、逆に、従来、高い揮発性のため粘弾性測定が困難であった低分子量溶媒を用いた試料の測定を、装置の改良により可能にすることができ、新たな展開が可

能となった。分子間相互作用がない完全な一本鎖のガラス転移を直接観測するまでには至らなかったが、高分子の連結性によるガラス転移近傍での高分子のダイナミクスについて調べることができ、当初の目的は達成することができた。

#### 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 8 件)

1) On the viscoelastic segment size of cellulose.

Maeda Ayaka, Inoue Tadashi, Nihon reorogi Gakkaishi, Vol. 39 (No.未定)、ページ数未定(2011) 査読有

2) Dielectric and Viscoelastic Investigation of Segmental Dynamics of Polystyrene above Glass Transition Temperature: Cooperative Sequence Length and Relaxation Mode Distribution

Yumi Matsumiya, Akiko Uno, Hiroshi Watanabe, Tadashi Inoue and Osamu Urakawa Macromolecules, Vol. 44 ( No.未定)、ページ数未定(2011). 査読有

3) Entanglement Dynamics in Miscible Polyisoprene / Poly(p-tert-butylstyrene) Blends

Hiroshi Watanabe, Q A. Chen, Yuji Kawasaki, Yumi Matsumiya, Tadashi Inoue, Osamu Urakawa, Macromolecules, Vol. 44(No. 6), 1570-1584(2011). 査読有

4) Dynamics of Polyisoprene-Poly (p-tert-butylstyrene) Diblock Copolymer in Disordered State

Q A. Chen, Yumi Matsumiya, Yuichi Masubuchi, Hiroshi Watanabe, Tadashi Inoue, Macromolecules, Vol. 44(No. 6), 1585-1602(2011). 査読有

5) An Apparatus for Dynamic Viscoelasticity Measurement Using Laser Particle Tracking

Kem Morishima, Tadashi Inoue, Nihon Reorogi Gakkaishi, Vol. 38(No. 4-5), 195-200(2010). 査読有

6) Dynamics of Low Mass Molecules Dissolved in Polymers

Osamu Urakawa, Syogo Nobukawa, Toshiyuki Shikata, Tadashi Inoue, Nihon Reorogi Gakkaishi, Vol. 38(No. 1), 41-46(2010). 査読有

7) Evaluation of Nematic Interaction Parameter between Polymer Segments and Low-Mass Molecules in Mixtures

Syogo Nobukawa, Osamu Urakawa, Toshiyuki Shikata, Tadashi Inoue, Macromolecules, Vol. 43(No. 14), 6099-6105(2010). 査読有

8) Dielectric Relaxation of Polymer/Carbon Dioxide Systems

Yumi Matsumiya, Tadashi Inoue, Toshihisa

Iwashig, Hiroshi Watanabe, Macromolecules, Vol. 42(No. 13), 4712-4718(2009). 査読有

[学会発表] (計 13 件)

国際会議

1. Rheo-Optical Studies on Cooperative Motions of Highly Branched Chain of Bottle-Brush Like Polymacromonomers

Tadashi INOUE, Hiroshi IWAWAKI, Osamu Urakawa

AERC2011 2011年5月11日 Hotel "Suzdal" / Suzdal-Russia

2. "Dynamic Viscoelasticity Measurement at High Frequency Region Using Laser Particle Tracking (LPT)"

Ken MORISHIMA and Tadashi INOUE

IWFRAYR 2011年1月16日 ヒルズサンピア山形/山形市

3. "Glass transition of polystyrene derivatives in solution"

Yutaro Iwasa, Tadashi Inoue

IWFRAYR 2011年1月16日 ヒルズサンピア山形/山形市

4. "Glass Transition of Polystyrene in Solution"

Tadashi Inoue, Akiko Uno, and Hiroshi Watanabe  
PRCR2010 2010年8月2日 北海道大学(札幌市)

5. MICRORHEOLOGY USING OPTICAL TWEEZERS

Ken MORISHIMA and Tadashi INOUE

IWFRAYR 2010年1月16日 釜山大学 / 釜山

6. Recent progress of rheo-optical research on soft matters

Tadashi Inoue, Toshiyuki Shikata, and Osamu Urakawa

OUMS '09 2009年12月12日 大阪大学 / 大阪

国内

1. 「レーザーパーティクルトラッキング法を用いた動的粘弾性測定装置の製作」

守島健, 井上正志

非平衡ソフトマター物理学の創成：第5回若手勉強会 2010年12月16日 大阪大学(吹田市)

2. 「溶液中におけるポリスチレンのガラス転移」

岩佐雄太郎, 井上正志

非平衡ソフトマター物理学の創成：第5回若手勉強会 2010年12月16日 大阪大学(吹田市)

3. 「レーザーパーティクルトラッキング法を用いた動的粘弾性測定装置の製作」

守島健, 井上正志

レオロジー学会討論会 2010年10月4日

仙台国際センター(仙台市)

4. 「溶液中におけるポリスチレンのガラス転移」

岩佐雄太郎、井上正志

レオロジー学会討論会 2010年10月4日

仙台国際センター(仙台市)

5. 「溶液中におけるポリスチレンのガラス転移」

宇野亜希子、井上正志、渡辺宏

レオロジー学会討論会 2009年10月4日

宇部全日空ホテル(宇部市)

6. 「ソフトマターのレオオブティクス」

井上正志

高分子討論会 2009年9月4日 熊本大学  
(熊本市)

7. 「流動複屈折法による高分子レオロジーの精密解析：高密度分岐系及び動的不均一系を中心に」

井上正志

基礎物性・計算機合同研究会 2009年3月4日  
東京大学(東京都)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者 井上 正志 (INOUE TADASHI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：80201937

(2) 研究分担者 四方 俊幸 (SHIKATA TOSHIYUKI)

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10178858

(3) 研究分担者 浦川 理 (URAKAWA OSAMU)

大阪大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：70273539