

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14682

研究課題名（和文）環状高分子の流動下における非平衡構造とダイナミクス

研究課題名（英文）Non-equilibrium structure and dynamics of ring polymers under flow

研究代表者

土肥 侑也 (Doi, Yuya)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：10784770

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：環状高分子は、分子内に末端を持たないモデル高分子であり、その構造と物性の相関解明は高分子物性学における重要課題である。本研究では当初、環状高分子の流動下における非平衡構造とダイナミクスの理解を目指したが、環状高分子中に含まれる線状鎖が粘弾性に与える影響の精査が必要であると判断し、その追究を主に行った。高分子量線状ポリスチレン（PS）に、低分子量線状PS、環状PS、ダンベル型PSをそれぞれ混合し、その粘弾性スペクトルの形状変化より、線状鎖が環状鎖中にエンタルピー駆動で自発的に貫入する分子描像を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環状高分子の実験的物性研究は、試料調製（特に、線状鎖不純物を含まない、高純度環状高分子試料調製）の難しさの観点から、未だ研究例は限定的である。また環状高分子中に線状鎖不純物が含まれる場合、その構造や物性が著しく変化することが知られるが、こちらも実験データの系統性に乏しく、更なる実験が必要な状況であった。今回の成果は、分子特性明確な環状およびダンベル型の高分子を線状鎖と混合することで、不純物等の不確実性が無く得られた実験結果であり、学術理解を深める知見である。

研究成果の概要（英文）：Ring polymers are model polymers that do not have chain ends, and elucidating the correlation between their structure and physical properties is an important issue in the field of polymer physics. In this study, we experimentally examined the effects of linear chains in ring polymers on their viscoelasticity. The shape changes in the viscoelastic spectra of high molecular weight linear polystyrene (PS) mixed with low molecular weight linear PS, ring PS, and dumbbell-shaped PS, confirmed the molecular picture of enthalpy-driven spontaneous penetration of linear chains into ring chains.

研究分野：高分子物性

キーワード：環状高分子 レオロジー ダイナミクス

## 1. 研究開始当初の背景

環状高分子は分子内に末端を持たないモデル高分子であり、その構造と物性の理解は高分子科学における重要課題の1つである。環状高分子の実験研究は、40年以上前から行われてきた (J. A. Semlyen et al, *Polymer* 1977) にも関わらず、試料合成・精製の難しさのために、21世紀に入るまでその性質はほとんど理解されていなかった。特に厳密な物性評価を行うためには、線状鎖不純物を完全に除去した「高純度環状高分子試料」を調製する必要がある。2000年代に入り新規高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 法が開発され、分子構造の違いに基づく環状物と線状物の明確な分離が世界で初めて実現された (T. Chang et al, *Macromolecules* 2000)。これに端を発し、申請者らを始め、世界のいくつかの研究グループで高純度環状高分子を用いた構造・物性研究が精力的に行われ、現在までに環状高分子の特異な性質が見出されている。

環状高分子の最大の特徴は、末端を持たないために従来の線状高分子に見られる「分子間絡み合い」効果が生じにくく、それが様々な性質に反映されることにある。申請者らは一連の高純度環状高分子試料を調製し、粘弾性測定から環状高分子が線状物に特有のゴム状平坦部を示さず、著しく早い分子運動性を示すことや、中性子散乱測定から環状高分子が線状物より小さな分子の空間的広がりを有し、特に高分子量物でその分子量依存性から分子間の相互貫入が起り難く、より収縮した形態で孤立鎖的に振る舞うことを実験的に解明してきた。また分子量の大きな環状鎖では、線状鎖とは機構の異なる分子間貫入が生じる可能性もシミュレーション研究から示唆されている。

一方で、未だ理解が不十分な点もいくつかある。1つ目に、上記知見はいずれも環状高分子の平衡状態における物性研究であり、例えば大変形流動下等の非平衡状態における環状高分子の性質は更なる研究が必要な領域である。2つ目に、上記知見は基本的に線状鎖不純物を含まない高純度環状高分子に関するものであり、環状鎖と線状鎖が混在する場合における性質は、実験上の複雑性 (環状高分子研究の場合に決め得る実験パラメータが高分子の化学種と分子量のみであるのに対し、環状/線状高分子混合系の場合、線状物と環状物の分子量と両者の混合比も検討する必要がある) ゆえに、未だ系統的な実験報告は限定的で、その全容を理解するには至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、未だ理解が不十分な環状高分子の物性における、平衡状態ならびに非平衡状態の構造とダイナミクスに関して、実験的理解を深めることである。当初目的として、高純度環状高分子が流動下において示す分子鎖形態と力学的応答を、小角中性子散乱 (SANS) と流動粘弾性の同時測定 (Rheo-SANS 測定) から直接評価し、環状の分子構造に起因した非平衡構造とダイナミクスの相関解明を目指した。研究を進める中で、環状高分子中に含まれる線状鎖不純物が粘弾性応答に与える影響が無視できず、その理解が重要であることと、実験条件の制約のために Rheo-SANS 実験の実施が難しかったことを受けて、環状鎖/線状鎖混合系における粘弾性応答とその分子描像理解を目的として研究を進めた。具体的には、分子量約8万 (絡み合い点数4.7) の線状ポリスチレン (PS)、分子量約3万 (絡み合い点数1.8) の環状 PS、また上記の線状 PS の両端に環状 PS が連結したダンベル型 PS を、それぞれ分子量約43万 (絡み合い点数約24) の高分子量線状 PS に等モル量ブレンドした試料の平衡状態における動的粘弾性測定を行い、その粘弾性応答を評価し、その時の分子描像を議論した。

## 3. 研究の方法

分子量約43万の高分子量線状 PS (L430) は東ソーより購入し、使用した。分子量約8万の線状 PS (L80) と分子量約3万の環状 PS (R30)、および両者からなるダンベル型 PS (D308030) はいずれも申請者らが過去の研究 (Y. Doi et al. *Polymer* 2016) で合成したものを使用した。いずれの試料も分子量分布が十分に狭く、分子構造が明確な試料であると言える。粘弾性測定用のブレンド試料は、予め所定比で混合した粉末試料をジオキサンで均一混合し、凍結乾燥することで調製した。その後、熱プレスとアニールをすることで、粘弾性測定に用いた。

粘弾性測定には、ARES-G2 レオメーター (TA Instruments) を用いた。8 mm 径のパラレルプレート治具を用い、窒素雰囲気下、160~240℃の温度範囲で、動的粘弾性測定を行った。粘弾性測定後には、試料の熱劣化等が生じていないことを確認した。

#### 4. 研究成果

図1に線状 PS (L430) および線状/線状 PS と線状/環状 PS (それぞれ L430/L80 と L430/R30) ブレンド試料の動的粘弾性測定結果 ((a) 複素弾性率  $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ :  $G'(\omega)$  と  $G''(\omega)$  は、それぞれ貯蔵弾性率と損失弾性率、 $i$  は虚数単位 ( $=\sqrt{-1}$ )、(b) 損失正接  $\tan \delta$  ( $=G''/G'$ )、の角周波数  $\omega$  依存性を示す。また図2に線状/ダンベル PS (L430/D308030) ブレンド試料の動的粘弾性を L430 単体のそれと比較した結果を示す。

各温度で測定したデータは基準温度  $T_r$  を  $160^\circ\text{C}$  として、その他の温度のデータを因子  $a_T$  だけ平行移動させることで、合成曲線を作成した。なお、温度変化に伴う温度と PS 密度の変化分の寄与を  $G^*(\omega)$  に垂直移動因子として導入した。図1、2より、本研究で測定したいずれの試料でも、良好な合成曲線が得られ、時間温度換算則が成り立つことが分かる。また図3に合成曲線作成時の  $a_T$  の温度依存性を示す。図3より、本研究で測定したいずれの試料でも、既にその依存性が知られている線状 PS とほぼ等しい依存性 ( $\log a_T = -6.3(T - T_r)/(110 + T - T_r)$ ;  $T$  と  $T_r$  はそれぞれ K 単位の測定温度と基準温度; J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 1980) を示すことが確認できた。

図1、2より、まず L430 試料では、既知の高分子量線状 PS と同様に、今回観測の高～中  $\omega$  域で分子鎖間の絡み合いに起因した高さ  $G_N = 2 \times 10^5$  Pa 程度のゴム状平坦領域と、中～低  $\omega$  域での終端緩和挙動 ( $G' \propto \omega^2$ ,  $G'' \propto \omega^1$ ) が見られた。また今回測定したいずれのブレンド試料でも、今回観測の高  $\omega$  極限では、等しい  $G_N$  値を示した。この結果は、本研究で測定した試料は全て等しい絡み合い密度を有することを意味する。

一方で、中～低  $\omega$  域では試料間で粘弾性応答に明確な違いが見られた。まず図1の L430/L80 試料では、中  $\omega$  域で  $G''$  の2段階の極大 (あるいは  $\tan \delta$  の2段階の極小) が見られ、この結果はいくつかの先行研究でも報告されているように、分子量の異なる2種の線状高分子鎖が、別々の特徴時間で緩和することを意味する。さらに低  $\omega$  域に着目すると、 $G^*(\omega)$  の緩和が L430 単体のそれよりも早いことが分かる。粘弾性データから推察される L430 と L430/L80 の分子鎖の絡み合い模式図を、図4aと図4bにそれぞれ示す。

続いて図1の L430/R30 試料では、L430/L80 と異なり、見かけ上は1段階の緩和を示し、その緩和は L430/L80 より遅く、L430 より早い。構成成分の R30 と L80 単体の粘弾性応答を比較すると、分子量の違いに加えて分子構造の違いのために、R30 は L80 よりも顕著に速い終端緩和を示す。それにも関わらず、L430/R30 が L430/L80 よりも遅い終端緩和を示したのは、図4cに模式的に示すように、構成成分の R30 が L430 による貫入の影響で絡み合い網目鎖中に組み込まれたことが原因であると考えられる。

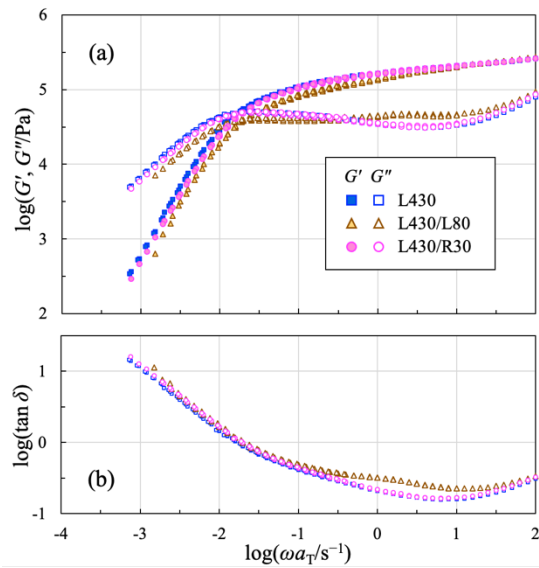


図1. 線状 PS および線状/線状 PS と線状/環状 PS ブレンドの動的粘弾性データ。

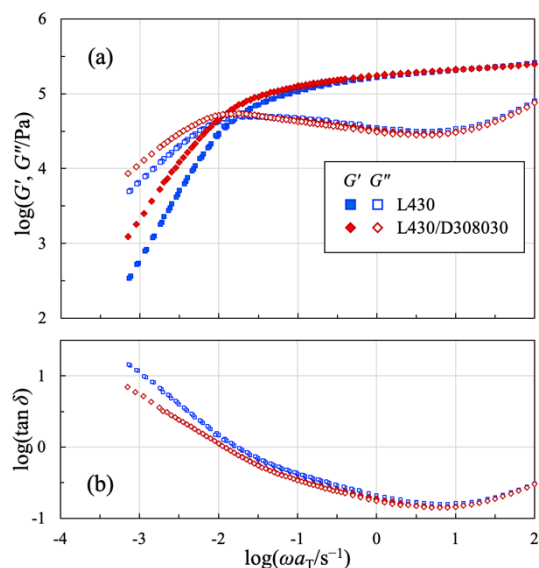


図2. 線状 PS および線状/ダンベル PS ブレンドの動的粘弾性データ。

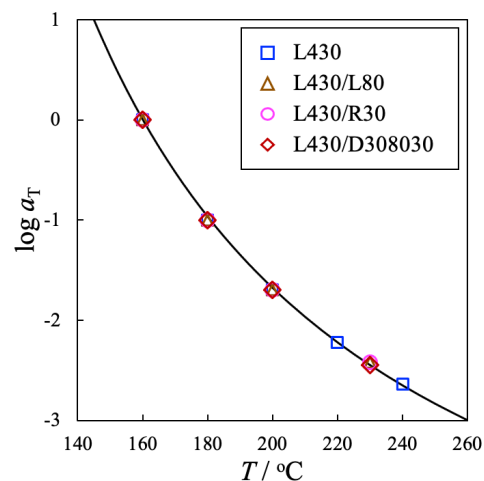


図3. 各種試料の粘弾性平行移動因子  $a_T$  の温度依存性。

いくつかの先行研究で、環状鎖の分子量が十分に大きい時に、線状鎖との分子間貫入が生じることが報告された例はいくつかある（例えば、M. Kapnistos et al. *Nat. Mater.* 2008 ; D. Parisi, et al. *Macromolecules* 2020）が、環状鎖の分子量が絡み合い点間分子量の 1.8 倍程度の比較的小さな環状鎖でも、線状鎖によるエントロピー駆動の自発的貫入（T. Iwamoto et al. *Macromolecules* 2018）が生じることを示した例は、申請者の知る限り初めてである。また高分子量線状鎖と高分子量環状鎖をブレンドした試料では、ブレンド比に応じて線状鎖単体よりも遅い終端緩和を示す場合もあるが、少なくとも今回測定した L430/R30 試料では、L430 単体よりも速い終端緩和挙動が見られた。上記の終端緩和の遅延においては、環状鎖中に複数の線状鎖が貫入し、擬似的な架橋点のように振舞うことが理由として考えられるが、今回の L430/R30 系においては、R30 のサイズとの兼ね合いで、複数の線状鎖の貫入がほとんど生じないと考えると説明が付く。

最後に、図 2 の L430/D308030 では、L430 や L430/R30 と同様に見かけ上 1 段階の緩和挙動を示し、その終端緩和は他の試料より有意に遅い。他試料の結果と合わせて考察すると、図 4 d に模式的に示すように、D308030 試料の両端の環状鎖部に L430 鎖が自発貫入し、また R30 単体と異なり 2 つの環状鎖が中央 L80 鎖に橋掛けされていることで、高分子量環状鎖をブレンドした場合と同様の、分子間貫入による終端緩和遅延が生じたと考えられる。

以上をまとめると、未だ系統的な実験報告例が限定的な線状/環状高分子ブレンドにおいて、分子構造明確な各種成分試料を用い、動的粘弾性測定を行うことで、分子の平衡状態における絡み合い/貫入状態における知見を得た。特に、環状鎖のサイズが絡み合い点間分子量の 1.8 倍と比較的小さな時にも、線状鎖による自発的分子間貫入が生じることは、今回の研究を通じて初めて明らかになったことである。今後は、線状/環状高分子ブレンドにおけるより系統的な実験データの蓄積と、分子シミュレーションによる分子描像の理解、更には当初計画の非平衡構造・ダイナミクスの研究を通じて、本研究分野の更なる発展が期待される。

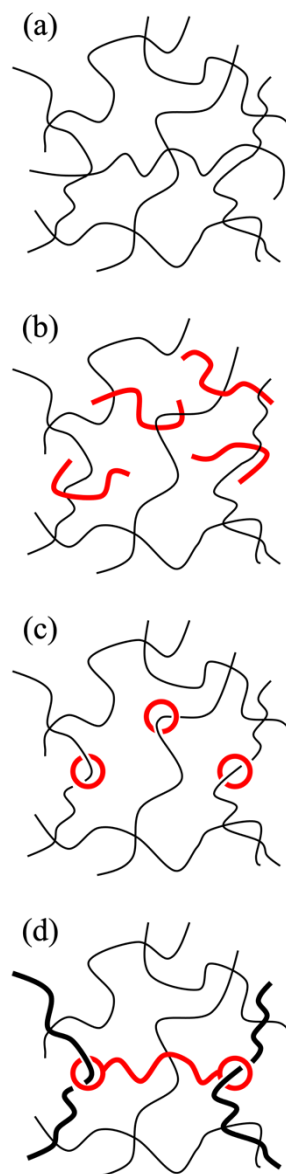


図 4. 各種試料の絡み合いの模式図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Doi Yuya, Takano Atsushi, Takahashi Yoshiaki, Matsushita Yushu	4. 巻 61
2. 論文標題 Terminal relaxation behavior of entangled linear polymers blended with ring and dumbbell-shaped polymers in melts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Rheologica Acta	6. 最初と最後の頁 681 ~ 688
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00397-022-01355-y	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 Doi Yuya, Kitamura Jinya, Uneyama Takashi, Masubuchi Yuichi, Takano Atsushi, Takahashi Yoshiaki, Matsushita Yushu	4. 巻 54
2. 論文標題 Viscoelastic properties of comb-shaped ring polystyrenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1267 ~ 1277
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-022-00686-0	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 Doi Yuya	4. 巻 50
2. 論文標題 Rheological Properties of Ring Polymers and Their Derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 57 ~ 62
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1678/rheology.50.57	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 土肥侑也, 畝山多加志, 増淵雄一, 高野敦志, 高橋良彰, 松下裕秀
2. 発表標題 環状くし型高分子の線形粘弾性解析
3. 学会等名 日本レオロジー学会第49年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土肥侑也
2. 発表標題 環状くし型高分子の粘弾性特性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土肥侑也
2. 発表標題 レオロジーと散乱を駆使したモデル高分子の基礎物性
3. 学会等名 2022KIPS若手高分子シンポジウム~未来をつくる高分子科学の最先端~(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土肥侑也, 坂部直人, 畝山多加志, 増淵雄一, 高野敦志, 高橋良彰, 松下裕秀
2. 発表標題 環状ジブロック共重合体の相挙動
3. 学会等名 日本レオロジー学会第48年会
4. 発表年 2021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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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