

平成 30 年 5 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05519

研究課題名(和文)テレケリック高分子のダイナミクスに対する実験的考察

研究課題名(英文)experimental test on dynamics of telechelic polymers

研究代表者

松宮 由実 (Matsumiya, Yumi)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：00378853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：会合数に分布がないモデル・テレケリック高分子系について、会合/解離反応の時定数が高分子鎖の大規模運動の速さと同程度の場合の、会合/解離反応が高分子の緩和ダイナミクスに与える影響を考察した。会合/解離反応を通じて単量体鎖と二量体鎖の形態がそれぞれに相互転写される。このため、単量体鎖と二量体鎖の粘弾性緩和は、会合/解離反応がない場合に比べてそれぞれ遅延、加速されること、誘電緩和にも絡み合いの有無により異なる影響があることを理論的に示した。この予測が正しいことを、実験的に確認した。

研究成果の概要(英文)：For the model associative polymers undergoing head-to-head association, dynamics of the polymer chain combined with association/dissociation reaction were theoretically analyzed. The reaction activates mutual conformational transfer between the unimer and dimer. Coupling occurs for the anisotropy decay modes of the unimer and dimer due to this transfer, and the viscoelastic relaxation of the unimer and dimer, exhibit retarded and accelerated relaxation compared to those without reaction. In contrast, the memory decay modes of the unimer and dimer are only pair-wisely coupled, so that the reaction-induced acceleration and retardation for the dielectric relaxation of unimer and dimer are much weaker than those seen for the viscoelastic relaxation. This theoretical prediction is experimentally confirmed.

研究分野：高分子レオロジー

キーワード：会合性高分子 テレケリック高分子 粘弾性 誘電緩和

### 1. 研究開始当初の背景

高分子鎖の線形粘弾性緩和は鎖の平衡熱運動を反映する。水素結合のような比較的結合エネルギーの低い2次結合を形成する官能基を高分子鎖端に導入すると、この官能基が可逆的に会合/解離する物理架橋点として働き、系はユニークな外場応答性を示す物理ゲルとして振る舞う。

このような末端会合性高分子(テレケリック高分子)のダイナミクスは、末端解離のダイナミクスと末端解離後の高分子ダイナミクスの競合で決定される。この競合を完全に理解・記述することは、高分子物理学の重要課題であるのみならず、有用な外場応答性を示す新規物質の創製という工学的視点からも重要である。しかし、この競合に関するこれまでの研究の大半では、末端解離のダイナミクスは末端解離後の高分子ダイナミクスよりはるかに遅いと仮定され、過渡的網目理論 [Tanaka and Edwards, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1516] に代表されるように、終端緩和は末端解離を反映する単一 Maxwell 緩和となると考えられて来た。汎用テレケリック高分子である Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) の水溶液では疎水性結合で鎖端が会合し、この仮定が成立している。それにもかかわらず、HEUR 濃度が数%以上となると系の終端緩和は広いモード分布を示し、単一緩和から著しく逸脱する [Uneyama et al., *Phys. Rev. E*, **2012**, 86, 031802]。この例が示すように、末端解離のダイナミクスと末端解離後の高分子ダイナミクスの競合については、極めて不十分な理解しか得られていないのが現状である。

上記の例の HEUR では、会合点に含まれる末端の数(会合数)の分布が許されているため、3本以上の鎖の末端が会合して有効な物理架橋点を形成する場合に加えて、2本の鎖が末端会合して物理架橋点をつなぐ長い網目鎖となる場合もある。この会合数分布は重要な因子であるが、末端解離のダイナミクスと末端解離後の高分子ダイナミクスの競合について最も明確な描像を得るためには、会合数分布がないモデル・テレケリック高分子系の挙動の理解が急務となる。

### 2. 研究の目的

会合数に分布がないモデル・テレケリック高分子系について、会合/解離反応の時定数が高分子鎖の大規模運動の速さと同程度の場合の、会合/解離反応が高分子の緩和ダイナミクスに与える影響を、理論と実験(線形粘弾性緩和と誘電緩和)の両面から考察する。

### 3. 研究の方法

(1) 理論: 片端会合性直鎖系のダイナミクスについて、既存の分子運動モデル(非絡み合い: Rouse モデル, 絡み合い: レプテーションモデル)に、会合/解離反応を考慮して、固有モード展開を行って解析した。鎖は1対1

で、head-to-head で会合/解離し、解離した単量体と会合した二量体の平衡状態にある。会合/解離速度は鎖自身の運動の速度と同程度とする。また、高分子鎖は主鎖骨格に平行な永久電気双極子を有する A 型高分子であり、その誘電緩和は鎖の末端間ベクトルの配向記憶の消失過程を反映する。粘弾性緩和は鎖の配向異方性の消失過程を反映しており、鎖の平衡熱運動を誘電緩和とはまったく異なる形で検出する。鎖のダイナミクスの解析から、粘弾性緩和と誘電緩和がどのように表されるかを理論的に検討した。

(2) 実験: 片端にカルボキシル基を有するポリイソプレン(PI30-COOH,  $M_w = 30,500$ )、および単量体、二量体の参照試料として、カルボキシル基を持たないポリイソプレン(PI30,  $M_w = 30,500$ )と PI30 を head-to-head で結合したポリイソプレン  $((PI30)_2, M_w = 61,000)$  をアニオン重合により合成した。PI30-COOH はバルク系中および非極性(ブタジエンオリゴマー oB)溶媒中では、カルボキシル基を介した水素結合により、二量体を形成する。系中では、二量体と単量体は会合/解離平衡状態にある。ポリイソプレンは主鎖骨格に平行な永久電気双極子を有する A 型高分子であり、鎖の大規模運動は誘電活性となる。

これらの試料について、種々の温度で粘弾性測定、誘電緩和測定を行った。また、同じ温度で赤外吸収測定を行い、カルボキシル基の吸収帯から、各温度での会合/解離速度定数を見積もった。

### 4. 研究成果

#### (1) 非絡み合い直鎖

片端会合性非絡み合い直鎖系のダイナミクスについて、理論的に解析を行った。この系では、単量体鎖と二量体鎖の会合/解離平衡状態にある。この時、会合/解離反応を通じて単量体鎖の運動モードが二量体鎖の運動モードに、二量体鎖の運動モードが単量体鎖の運動モードに、それぞれ転写される。すなわち、運動モードがカップリングする。また、この運動モードの転写は、非対称的に生じる。このため、会合/解離反応がない場合の単量体鎖と二量体鎖のダイナミクスからそれぞれ異なることを理論的に予測した。このような機構から予想される粘弾性緩和挙動は、会合/解離反応がない単量体鎖と二量体鎖で全く異なることが予想された。一方、片端会合鎖の誘電応答は、会合/解離反応がない単量体鎖と二量体鎖の完全に一致することを導いた。

実際に、モデル会合性高分子、および参照試料である PI30-COOH, PI30,  $(PI30)_2$  の oB 溶液の粘弾性測定と誘電緩和測定を行ったところ、上記の理論とよく一致することが確認された。

#### (2) 絡み合い直鎖

会合/解離反応をレプテーション機構に取り入れて会合鎖のダイナミクスの解析を行った。非絡み合い直鎖高分子系と同様、会合/解離反応により、単量体と二量体の形態は相互に転写される。これにより、配向異方性の減衰モードに複数のカップリングが生じ、その結果、解離で生じた単量体と会合で生成した二量体の粘弾性緩和剛性率は、会合/解離反応がない純粋なレプテーション機構の場合に比べて、それぞれ相当程度遅延、加速される。一方、単量体と二量体の記憶減衰モードは、一対一でのカップリングしか起こらない。このため、解離で生じた単量体と会合で生成した二量体の誘電緩和関数の遅延と加速の程度は、粘弾性緩和剛性率の遅延、加速の程度よりもかなり弱い。この粘弾性緩和と誘電緩和の差は、配向異方性と配向記憶の、鎖形態の平均の取り方の差に起因する。すなわち、配向異方性はテンソル量で、鎖のボンドベクトルの2次モーメントの平均であり、鎖形態の転写に伴うキャンセルがないこと、一方で配向記憶はベクトル量で、鎖のボンドベクトルの1次モーメントの平均のため、鎖形態の転写に伴うキャンセルが一部おこる。

また、粘弾性緩和と誘電緩和の差は、Rouseモデルを基礎とした片端会合性非絡み合い直鎖高分子系でも見られたが、粘弾性緩和の遅延/加速の程度はRouse鎖の方がレプテーション鎖よりも弱い。これは、レプテーション機構では鎖端から緩和が起こるのに対し、Rouse鎖は鎖の任意の場所で配向緩和がおこるため、鎖端の会合基の影響が比較的少ないためである。

この理論を実験的に確認するため、モデル会合性高分子、および参照試料であるPI30-COOH、PI30、(PI30)<sub>2</sub>を絡み合いポリブタジエンにブレンドした系について、粘弾性測定と誘電緩和測定を行う予定である。

### (3) 非絡み合い環状鎖

両末端に会合基を有する非絡み合いテレケリック直鎖高分子の可逆的な会合/解離反応とダイナミクスを理論的に検討した。希薄状態において、このモデル高分子は、鎖の両端が近傍に存在する場合にのみ、分子内会合により環状の形態をとりうる。すなわち、系は環状鎖と直鎖の会合/解離平衡状態にある。このとき、上述の片末端会合直鎖の系で検討したように、この会合/解離反応によって、環状鎖と直鎖の運動モードにカップリングが生じ、会合/解離反応がない場合の環状鎖や直鎖のダイナミクスとは異なることが予想された。実際、理論解析の結果、この運動モードのカップリングにより、環状鎖の配向緩和は遅延され、直鎖の配向緩和は加速されることが導かれた。この運動モードのカップリングは、環状鎖の対称性を破り、長時間域で環状鎖の配向異方性の振動を引き起こすこと、また、直鎖の鎖端と中央での配向異方性の差の減少をもたらすことを示した。

この理論の実証のため、両端会合性モデル高分子の予備的合成を行った。しかしながら、主鎖骨格のポリイソプレンのミクロ構造が異なるものが出来ていたことが判明した。今後、所定の両端会合性モデル高分子の合成法を確立し、粘弾性測定と誘電測定を行う予定である。

上記の通り、化学平衡にある会合鎖の会合/解離反応が鎖ダイナミクスに与える影響を理論的に解析し、さらにその理論が実験結果とよく一致することを示した。この結果は、複雑な構造を持つ会合性高分子のダイナミクスを理解する上での基盤となる。さらに、会合/解離反応に伴う鎖の運動モードのカップリングという観点からの研究は、世界的に見ても本研究以外に見当たらず、学術的に意義深い。また、粘弾性緩和と誘電緩和の併用により、会合性高分子ダイナミクスの詳細な知見を得ることができたことは、高分子ダイナミクスの実験的研究という観点からも重要な結果である。

### 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 10 件) 全て査読あり

- 1) Hiroshi Watanabe, Yumi Matsumiya, and Youngdon Kwon, Dynamics of Rouse Chains undergoing Head-to-Head Association and Dissociation: Difference between Dielectric and Viscoelastic Relaxation, *J. Rheol.*, 61(6), 1151-1170 (2017). DOI: 10.1122/1.4997579
- 2) Hiroshi Watanabe and Yumi Matsumiya, Revisit the Elongational Viscosity of FENE Dumbbell Model, *J. Soc. Rheol. Jpn.*, 45(4), 185-190(2017). DOI:10.1678/rheology.45.185
- 3) Yumi Matsumiya, Hiroshi Watanabe, Kentaro Abe, Yasuki Matsumura, Fumito Tani, Yasuo Kase, Shojiro Kikkawa, Yasushi Suzuki, and Nanase Ishii, Rheology of Nano-Cellulose Fiber Suspension, *J. Soc. Rheol. Jpn.*, 45(1), 3-11 (2017). DOI: 10.1678/rheology.45.3
- 4) Yumi Matsumiya, Hiroshi Watanabe, Osamu Urakawa and Tadashi Inoue, Experimental Test for Viscoelastic Relaxation of Polyisoprene Undergoing Monofunctional Head-to-Head Association and Dissociation, *Macromolecules*, 49(18), 7088-7095 (2016). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01313
- 5) Yumi Matsumiya and Hiroshi Watanabe, Nonlinear Stress Relaxation of Miscible Polyisoprene/Poly(p-tert-butylstyrene) Blends in Pseudomonodisperse State, *Macromolecules*, 49 (12), 4544-4556 (2016). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00910
- 6) Youngdon Kwon, Yumi Matsumiya and Hiroshi Watanabe, Viscoelastic and

- Orientational Relaxation of Linear and Ring Rouse Chains Undergoing Reversible End-Association and Dissociation, *Macromolecules*, 49(9), 3593-3607 (2016). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00424
- 7) N. Rakkapao, H. Watanabe, Y. Matsumiya, and Y. Masubuchi, Dielectric Relaxation and Ionic Conductivity of a Chitosan/Poly(ethylene oxide) Blend Doped with Potassium and Calcium Cations, *J. Soc. Rheol. Japan*, 44(2), 89-97 (2016). DOI: 10.1678/rheology.44.89
- 8) Y. Matsumiya, N. Rakkapao, and H. Watanabe, Entanglement Length in Miscible Blends of cis-Polyisoprene and Poly(p-tert-butylstyrene), *Macromolecules*, 48 (21), 7889-7908 (2015). DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01866
- 9) Hiroshi Watanabe, Yumi Matsumiya, and Tadashi Inoue, Revisit the Stress-Optical Rule for Entangled Flexible Chains: Overshoot of Stress, Segmental Orientation, and Chain Stretch on Start-up of Flow, *J. Soc. Rheol. Jpn*, 43(3-4), 105-112 (2015). DOI: 10.1678/rheology.43.105
- 10) H. Watanabe, Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, O. Urakawa, and T. Inoue, Viscoelastic Relaxation of Rouse Chains undergoing Head-to-Head Association and Dissociation: Motional Coupling through Chemical Equilibrium, *Macromolecules*, 48(9), 3014-3030 (2015). DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00409
- 7) Y. Matsumiya and H. Watanabe, "Entanglement Length in Miscible Blends of cis-Polyisoprene and Poly(p-tert-butylstyrene)", 17th International Congress on Rheology (ICR2016), Aug.13, 2016, Kyoto Japan.
- 8) Yumi Matsumiya, "Extensional Behavior of (SIS)p-type Multiblock Copolymer Systems", Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS'16) - Research Network Based on ICR MOU -, March 8, 2016, Uji, Kyoto, Japan. (Invited)
- 9) 松宮由実, 「会合性高分子のダイナミクス」第 115 回 化学研究所 研究発表会, 2015/12/11.
- 10) Yumi Matsumiya and Hiroshi Watanabe, Viscoelastic relaxation of Rouse chains undergoing head-to-head association and dissociation. 2. Experimental test, The Society of Rheology 87th Annual Meeting, Baltimore, MD, USA. October 11, 2015.
- 11) Yumi Matsumiya and Hiroshi Watanabe, "Viscoelastic Relaxation of Rouse Chains undergoing Head-to-Head Association and Dissociation", International Symposium on Rheology, Kobe Univ. 2015/9/23.
- 12) Y. Matsumiya and H. Watanabe, Viscoelastic relaxation of Rouse chains undergoing head to head association and dissociation: motional coupling through chemical equilibrium, 10th Annual European Rheology Conference, April 16 2015, Nantes, France.

〔学会発表〕(計 12 件)

- 1) 松宮由実, "誘電緩和法による高分子ダイナミクスの研究", 関西接着ワークショップ 2017 年度第 4 回研究会, 2018/1/25. (招待講演)
- 2) 松宮由実, 渡辺 宏, 非絡み合い高分子溶液体の一軸伸張粘度, 第 65 回レオロジー-討論会, 2017/10/19.
- 3) Y. Matsumiya and H. Watanabe, Extensional Viscosity of Unentangled Polymer Melts, The Society of Rheology 89th Annual Meeting, October 10, Denver, CO, USA.
- 4) Y. Matsumiya and H. Watanabe, Extensional Viscosity of Unentangled Polymer Melts, 11th Annual European Rheology Conference, April 4, 2017, Copenhagen, Denmark.
- 5) Y. Matsumiya and H. Watanabe, "Nonlinear stress relaxation of miscible polyisoprene/poly(p-tert-butyl styrene) blends in pseudo-monodisperse state", The Society of Rheology 88th Annual Meeting, Tampa, Florida, Feb 14, 2017.
- 6) 松宮由実, "高分子のレオロジーとダイナミクス", 第 269 回分子工学コロキウム, 2017 年 1 月 20 日

〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.rheology.minority.jp/>

6 . 研究組織

- (1)研究代表者  
 松宮由実 (MATSUMIYA, Yumi)  
 京都大学・化学研究所・准教授  
 研究者番号：00378853