

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14686

研究課題名(和文) 拡散波分光法を用いた高分子電解質準希薄からみ合い溶液の粘弾性精密解析

研究課題名(英文) Detailed Viscoelastic Analysis for Semidilute Entangled Solutions of Polyelectrolytes Using Diffusing Wave Spectroscopy

研究代表者

松本 篤 (Matsumoto, Atsushi)

福井大学・学術研究院工学系部門・講師

研究者番号：20812978

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：分子量の異なる単分散ポリスチレンスルホン酸ナトリウムをモデル高分子電解質として使用し、拡散波分光法を用いた絡み合い高分子電解質溶液の高周波線形粘弾性解析を行った。結果として、高分子電解質の絡み合い粘弾性は、分子量が低い場合、粘弾性パラメータのスケールリング則が電気的中性高分子の予測と一致し、一方、分子量が高い場合、実験結果は高分子電解質のスケールリング予測と一致した。つまり、絡み合いを形成した溶液中における高分子電解質は、分子量によって静電相互作用の機序が全く異なることを実験的に証明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子電解質は食品のレオロジー改質剤やセメント中粒子の分散性を安定化させる目的として使用されるなど、我々の生活に必要な高分子である。一般的に、高分子電解質を溶液に溶かせば、静電相互作用がはたらき、その影響を受けた溶液物性が予想される。しかしながら、我々の研究結果は、高分子電解質の分子量によっては、静電相互作用は作用しないことを実験的に示しており、溶液物性制御における重要な材料開発指針を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：Using monodisperse poly(sodium styrene sulfonate) as a model polyelectrolyte system, the high-frequency linear viscoelastic analysis of entangled polyelectrolyte solutions was conducted through diffusing wave spectroscopy micro-rheology method. We found that the entanglement properties of the tested polyelectrolyte at low molecular weights followed the scaling laws for electrically neutral polymers, while those at high molecular weights exhibited the scaling relation predicted for polyelectrolyte solutions. We experimentally demonstrate that the effect of the electrostatic interaction on the entanglement dynamics of polyelectrolytes varies depending on the molecular weight of polyelectrolytes.

研究分野：polymer physics

キーワード：高分子電解質 絡み合い粘弾性 溶液物性 マイクロレオロジー 拡散波分光法

1. 研究開始当初の背景

高分子電解質は、繰り返し単位にイオン性の官能基を有する高分子の総称である。溶液中で生じた電荷間の反発によって高分子電解質鎖は伸長されるため、高分子電解質溶液は、電氣的に中性な高分子溶液と全く異なる溶液物性を示す。これらの特徴を利用し、高分子電解質は、食品や化粧品のレオロジー改質剤や粒子分散の安定化剤として利用されている。

高分子電解質の溶液物性は、Dobrynin のスケーリング理論を用いて予測することが可能である。実際、多くの非絡み合い高分子電解質溶液において、実験データと Dobrynin モデル予測との良好な一致が報告されている。しかしながら、最近、高分子電解質の準希薄絡み合い溶液の粘弾性において、管モデルに基づく Dobrynin のモデル予測と一致しない実験結果が多数報告されている。絡み合いは高分子の物理的性質を議論する上で重要な物理現象であるため、実験結果とモデル予測が一致しない原因を早急に明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

準希薄絡み合い溶液中における高分子電解質鎖の絡み合い粘弾性が Dobrynin の管モデルで説明できない理由を明らかにし、モデルが設定する仮定の破綻に原因がある場合は修正モデルを提唱すること。

3. 研究の方法

単分散ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) を高分子電解質試料とし、イオン交換水を溶媒として、高分子電解質溶液を調製した。得られた高分子電解質溶液にトレーサー粒子として 0.7wt% のポリスチレン粒子を分散し、拡散波分光測定 (DWS) を実施した。拡散波分光測定を用いることで温度を変化させることなく、幅広い周波数にわたる複素弾性率の周波数依存性を調査することができる。

4. 研究成果

【成果】 Dobrynin モデルの予測は正しいことを証明

学術論文： Matsumoto et al., ACS Macro Letters, 2022, 11, 84-90

Figure 1 は、DWS 測定により得られた NaPSS 絡み合い水溶液の複素弾性率の周波数依存性である。一般的に、通常の粘弾性測定装置を用いると、最大で 100 rad s^{-1} までの実験値しか得られないことが通常であるが、本研究では、DWS 測定により、絡み合い高分子電解質溶液の高周波粘弾性スペクトルの形状を実験的に初めて観測することに成功できた。貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が高周波領域で 2 回交差している。この領域をゴム状平坦領域と呼び、絡み合い高分子の緩和の様子を直接評価できる。そこで、本研究では、Figure 2 に示すように、ゴム状平坦領域から 3 つの粘弾性パラメータを求め、それら的高分子濃度依存性を評価することにした。

Figure 3(a) は、平坦弾性率 G_e のモノマーモ

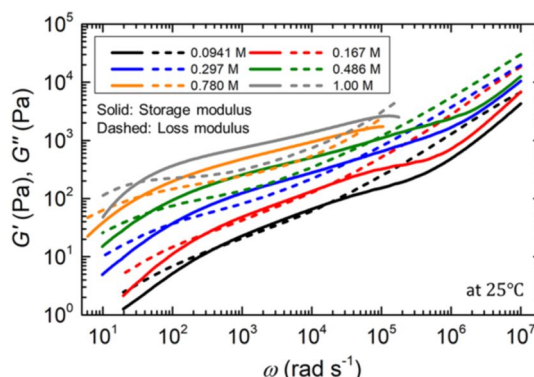


Figure 1. The frequency dependence of the complex modulus for aqueous solutions of entangled NaPSS at different monomer concentrations.

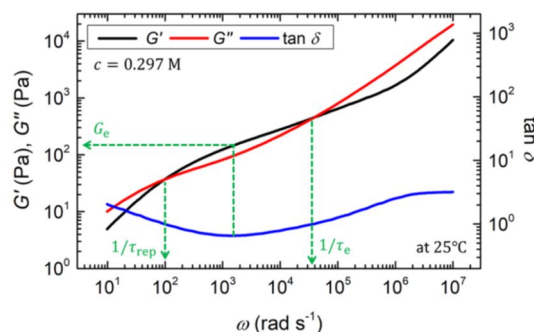


Figure 2. The estimation method for three viscoelastic parameters from the complex modulus spectrum. G_e is the plateau modulus and estimated as the G' value at the frequency where the loss tangent shows the minimum. τ_{rep} and τ_e are the reptation time and the Rouse time of an entanglement strand.

ル濃度依存性である。 G_e はモノマー濃度の増加とともに増加し、特徴的なスケーリング則を示した。得られたべき指数は 1.5 であった。一方，Figure 3(b)は 2 つの緩和時間の比 τ_{rep}/τ_e をモノマー濃度に対してプロットしたグラフである。こちらの実験結果においてもスケーリング則を観測し，得られたべき指数は 1.8 であった。高分子物性におけるスケーリング指数は，高分子鎖にはたらく相互作用によって値が変化する。Dobrynin らは，高分子電解質の準希薄絡み合い溶液において，鎖に静電相互作用がはたらく場合， G_e , τ_{rep}/τ_e とともに高分子濃度に対して 1.5 の指数で変化することを予測している。我々の実験結果は，モデル予測と良好な一致を示した。以上の結果は，Dobrynin モデルが，絡み合い溶液中における高分子電解質の分子形態を正確に予測していることを示唆している。現在，分子量の異なる NaPSS をもちいて同様の DWS 測定を行っており，その結果，静電相互作用の影響を受けた絡み合い粘弾性を観測できる高分子電解質は，重合度が 5000 以上，モノマー濃度が 0.4 mol/L 以下の高分子電解質溶液のみであることまでわかってきた。

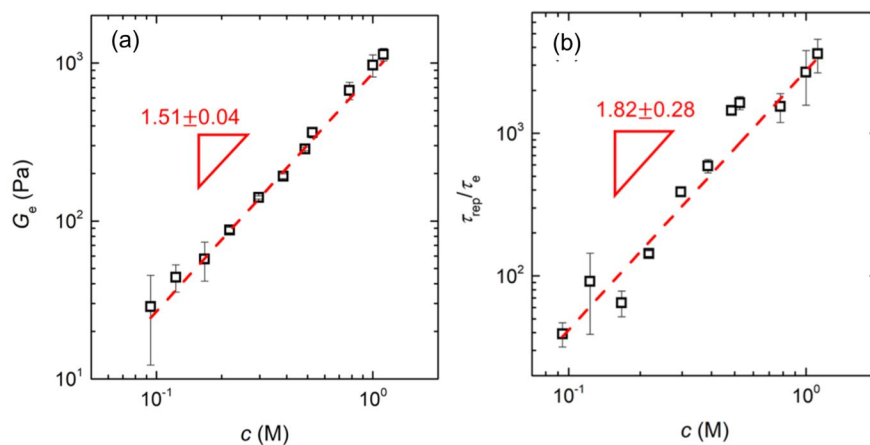


Figure 3. Dependence of (a) the plateau modulus G_e , (b) the relaxation time ratio τ_{rep}/τ_e at 25°C on the monomer concentration c for aqueous NaPSS solutions.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Matsumoto Atsushi	4. 巻 50
2. 論文標題 Rheology of Polyelectrolyte Solutions: Current Understanding and Perspectives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 43 ~ 50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.43	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 -
1. 著者名 Matsumoto Atsushi, Shen Amy Q.	4. 巻 18
2. 論文標題 Rheological scaling of ionic-liquid-based polyelectrolytes in ionic liquid solutions: the effect of the ion diameter of ionic liquids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 4197 ~ 4204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2sm00484d	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 -
1. 著者名 Matsumoto Atsushi, Ukai Ryosuke, Osada Hiroto, Sugihara Shinji, Maeda Yasushi	4. 巻 55
2. 論文標題 Tuning the Solution Viscosity of Ionic-Liquid-Based Polyelectrolytes with Solvent Dielectric Constants via the Counterion Condensation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 10600 ~ 10606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c01405	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, Zhang Chi, Scheffold Frank, Shen Amy Q.	4. 巻 11
2. 論文標題 Microrheological Approach for Probing the Entanglement Properties of Polyelectrolyte Solutions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 84 ~ 90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.1c00563	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 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Atsushi Matsumoto, Chi Zhang, Frank Scheffold, Amy Q. Shen
2. 発表標題 拡散波分光法を用いた高分子電解質準希薄溶液のからみ合い特性に関するスケーリング解析
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 Atsushi Matsumoto, Chi Zhang, Frank Scheffold, Amy Q. Shen
2. 発表標題 Microrheology of polyelectrolyte solutions in the semidilute entangled regime
3. 学会等名 8th Pacific Rim Conference on Rheology (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Atsushi Matsumoto, Chi Zhang, Frank Scheffold, Amy Q. Shen
2. 発表標題 Microrheological Analysis of the Entanglement Properties for Polyelectrolyte Semidilute Aqueous Solutions
3. 学会等名 第70回高分子討論会
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
---------	---------