

研究助成研究成果報告書

令和 5 年 9 月 30 日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野 眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名 高野 敦志



印

記

1. 研究課題名

和 文 高分子量・高純度環状ポリブタジエンを用いた環状高分子の粘弾性挙動の解明
英 文 Study on viscoelastic behavior of ring polymer by using ring polybutadiene having high molecular weight and high purity

2. 申請者名(代表研究者)

氏 名 高野敦志	ローマ字表記 Atsushi Takano
所属大学・機関名 名古屋大学	英訳表記 Nagoya University
学部・部課名 大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻	英訳表記 Graduate School of Engineering Department of Molecular and Macromolecular Chemistry
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名) 都築侑奈	名古屋大学大学院工学研究科 大学院博士前期課程 2 年 (学生)
(英訳表記) Yuna Tsuduki	(英訳表記) Nagoya University, Graduate School of Engineering, Master course 2 nd year student
(氏 名) 北原綾音	名古屋大学大学院工学研究科 大学院博士前期課程 1 年 (学生)
(英訳表記) Ayane Kitahara	(英訳表記) Nagoya University, Graduate School of Engineering, Master course 1 st year student
(氏 名) 草野杏佳	名古屋大学大学院工学研究科 大学院博士前期課程 1 年 (学生)
(英訳表記) Kyoka Kusano	(英訳表記) Nagoya University, Graduate School of Engineering, Master course 1 st year student

4. 英文抄録 (300 語以内)

A ring polymer has topologically interesting architecture with no chain ends and it is considered as a model polymer to clarify the topological effect on physical properties such as viscoelastic properties. The dynamics of ring polymers in melt were theoretically predicted by several models such as lattice-animal (LA) model and fractal loopy globule (FLG) model, when their molecular weights are high enough to penetrate each other and form a certain entanglement. But high molecular weight ring polymers have not been synthesized experimentally so far because of the synthetic difficulty³. In this study, a series of highly-purified ring polybutadienes with molecular weight ranging of $2k < M_w < 50k$ and high ring purity ($\leq 99.5\%$) were carefully prepared by anionic polymerization and HPLC separation techniques.

The dynamic viscoelastic measurements of the ring PBs and also linear counterparts were carried out. The entanglement molecular weight (M_e) of PBs was calculated from G_N^0 of Linear PB ($M_w=50k$) as $M_e=2.1k$. Linear PB-50k exhibits relatively long rubbery plateaus since the entanglement number is larger ($M_w=50k=23M_e$), while ring PB-50k also revealed rubbery plateau with lower storage/loss moduli than those for linear PB-50k. Actually the longest relaxation times for the ring PB-50k and linear PB-50k are almost comparable. From this result, It was considered that this high molecular weight ring PB may entangle each other.

5. 研究目的

環状高分子はトポロジカルに拘束された一次構造により、その物性が線状高分子とは異なると考えられている。例えば、その粘弾性に焦点を当ててみると、絡み合った線状高分子の粘弾性挙動は分子鎖末端を起点とするレプテーション機構により説明されるのに対し、末端を持たない環状高分子ではどのような運動様式に従うのかはまだ明らかにされていない。2000 年代に入り、高分解能 HPLC が開発され、これを用いて高純度の環状高分子試料（分子量 $M_w=2$ 万～25 万のポリスチレン (PS) 試料）が調製され、粘弾性測定が行われた。その結果、これらの環状高分子試料においては明確なゴム状平坦領域が現れないこと、すなわち「絡み難い」ことが確認された。（上述の線状 PS 試料における分子鎖 1 本当たりの絡み合い数を計算してみると、 $M_w=2$ 万～25 万で、絡み合い数 $M_w/M_e=1\sim14$ に相当する。 M_e は絡み合い点間分子量を示す。）ただし、いくつかの理論によれば、もっと高分子量の環状高分子では分岐高分子のような強い絡み合いが起こることが予測されている。しかし、そのような高分子量で、かつ高純度の環状高分子の合成は達成されていなかった。

そこで本研究ではポリブタジエン (PB) を高分子種として選び、高分子量、かつ高純度の環状高分子の精密合成を試みた。PB を用いる理由は、(1) ガラス転移温度 (T_g) が低いことから、低温で粘弾性測定が可能、(2) M_e が小さい ($M_e=2,100$) ため、比較的 low molecular weight 試料であっても、大きい絡み合い数を実現可能、の 2 点である。本研究では $M_w=5$ 万、および 6.3 万（線状鎖では絡み合い数 $M_w/M_e=23$ 、および 30 に相当）の環状 PB を調製し、その粘弾性測定を行い、環状高分子の粘弾性挙動の本質解明を目的とした。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

本研究により、初めて比較的高い絡み合い数を持つ分子量領域 ($M_w = 23M_{e,linear}$) における高純度環状高分子の粘弾性測定が行われた。ゼロずり粘度や最長緩和時間の比較から環状高分子線状高分子と緩和が同程度になっていることが観測され、環状高分子においても「絡み合い」を生じ始めていることが確認された。しかし、さらに高い絡み合い数を持つ分子量領域 ($M_w \geq 23M_{e,linear}$) の試料は未だ調製されておらず、粘弾性パラメーターの分子量依存性については解明されていない。今後、より高分子量領域の試料調製を行い、環状高分子の粘弾性パラメーターの分子量依存性、さらに環状高分子はどのような運動様式に従うのかについて解明を進める予定である。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

現在、本研究成果を **Macromolecules** 誌 に投稿するため、論文執筆中です。

[注1] 本報告書は、助成金を受けた翌年9月末までに必ず提出してください。

[注2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。