

研究助成研究成果報告書

令和 6 年 9 月 11 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

土肥 侑也



記

1. 研究課題名

和 文 環状/線状高分子ブレンドにおける分子間貫入挙動のレオロジー的解明
英 文 Rheological Investigation of Intermolecular Threading Behavior in Ring/Linear Polymer Blends

2. 申請者名(代表研究者)

氏 名 土肥 侑也	ローマ字表記 DOI Yuya
所属大学・機関名 名古屋大学 (当時)	英訳表記 Nagoya University
学部・部課名 大学院工学研究科 (当時)	英訳表記 Graduate School of Engineering
役職名 助教 (当時)	英訳表記 Assistant 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) 無し	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)

4. 英文抄録 (300 語以内)

We have investigated the terminal relaxation behavior of entangled linear polystyrene L430 melt (with the entanglement number $Z = M/M_e \approx 24$, where M is the molecular weight ($= 428 \text{ kg/mol}$) and M_e is the entanglement molecular weight ($= 18 \text{ kg/mol}$ for linear polystyrene)) blended with ring polystyrene R30 ($M_R = 34 \text{ kg/mol} \approx 1.8 M_e$) or dumbbell-shaped polystyrene D308030 ($M_R \approx 1.8 M_e$ and $M_L = 84 \text{ kg/mol} \approx 4.7 M_e$) with the same molar ratio. The L430/R30 blend exhibits a one-step terminal relaxation unlike binary linear polymer blends with different molecular weights. The zero-shear viscosity η_0 of the L430/R30 blend is slightly lower than that of the neat L430. These results suggest that spontaneous penetration of the linear chains into the rings occurs, but the rings do not act as entanglement cross-linkers due to their relatively low molecular weight. The L430/D308030 blend also exhibits a one-step relaxation, but its terminal relaxation is slower and broader than that for L430. This result is probably because two ring sections in D308030 are penetrated by the linear chains, and hence D308030 acts as a pseudo-entanglement point with longer characteristic time.

5. 研究目的

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・物性の理解は高分子科学における重大課題の1つである。申請者はこれまでに高純度環状高分子試料、ならびに環状鎖と線状鎖を分子内で連結させた環状高分子同族体試料を調製し、その構造とダイナミクスを粘弾性・中性子散乱の各種測定と分子モデルに基づく理論解析から解明してきた。環状高分子研究における現在の課題の1つとして、「環状高分子中における線状鎖の存在が物性に与える影響」の解明が挙げられる。特に、環状高分子試料内に微量の同分子量線状高分子が混入するだけで、その粘弾性挙動が著しく変化することが知られて、この現象は「線状鎖が環状鎖中に自発的に貫入する」分子描像のためと考えられている。しかしながら、主に試料調製の難しさのために、未だ系統的な実験報告が無く、包括的な理解がなされていない状況である。

そのような状況を踏まえて本研究では、単体でよく絡み合う線状ポリスチレン (L-PS) 試料に、同モル比で環状ポリスチレン (R-PS) 及びダンベル型ポリスチレン (D-PS) 試料を混合した場合に、線形粘弾性挙動に与える影響及びその時の分子描像について調査した。特に多くの先行研究において、線状/環状高分子ブレンドの研究に絡み合い点間分子量 M_e よりも十分に大きな分子量の環状高分子が用いられているのに対し、本研究では M_e の約2倍程度の小さな環状高分子 (及び、その環状分子を構成成分に持つダンベル型高分子) を用いた点に特徴がある。またダンベル型高分子の構成成分であるやや分子量の低い線状高分子のブレンドも調製し、粘弾性スペクトルの比較から、 M_e の2倍程度の小さな環状高分子に対しても、線状鎖は自発的に貫入する分子描像を確認した。

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

本研究を通じて、従来研究では不十分だった、比較的分子量の小さな環状鎖に対する線状高分子の貫入挙動が線形粘弾性を与える効果を、実験的に世界で初めて評価することができた。また上記の環状高分子を構成成分に持つダンベル型高分子では、線状高分子へのブレンドにより、明確な粘弾性緩和の遅延が見られた。

環状/線状高分子ブレンドにおいて、その全容を解明するためには、より系統的な実験的調査が必要になると考えられる。特に、環状鎖/線状鎖の分子量や混合比の他、これまでの研究のほとんどは(本研究も含めて)バルク/メルト状態での測定に留まるが、溶液中の挙動も含めて包括的に理解することが今後の課題として重要である。また同じく多くの既存研究が平衡状態の性質を反映した線形粘弾性に留まっているのに対し、高速大変形下での非線型粘弾性の調査も今後の課題となり得る。本研究を通じて得られた成果を基盤として、今後益々本研究領域の発展に貢献していきたいと考える。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

1. Y. Doi, A. Takano, Y. Takahashi, Y. Matsushita, "Terminal Relaxation Behavior of Entangled Linear Polymers Blended with Ring and Dumbbell-Shaped Polymers in Melts", *Rheol. Acta* 2022, 61(10), 681-688. DOI: 10.1007/s00397-022-01355-y [Invited special early career issue on "Trends and Progress in Rheology"]

[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。