

江野科学振興財団研究助成報告書
(第 34 回 (2022 年度) 田中康之ゴム科学賞)

2024 年 9 月 11 日
山形大学大学院有機材料システム研究科 准教授
(受賞当時: 名古屋大学大学院工学研究科 助教)
土肥侑也

6. 研究内容及び成果の本文

本研究では、分子量 $M_w=42.7$ 万で、メルト状態でよく絡み合うことが分かっている市販の線状ポリスチレン (L-430; 東ソー; 絡み合い数 $Z=M_w/M_e=24$, M_e は絡み合い点間分子量 (ポリスチレンの場合、 $M_e=1.8$ 万)) に対し、アニオン重合と各種高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 精製により高純度調製した環状ポリスチレン ($M_w=3.4$ 万; R-30; $Z=1.8$) と、R-30 を構成成分に持つダンベル型ポリスチレン ($M_w=14.7$ 万; D-308030; 中央線状鎖の分子量 $M_L=8.4$ 万) をブレンドした時の線形粘弾性挙動を調査した。また参照試料として、D-308030 試料の中央線状鎖 L-80 についても、L-430 とのブレンドに用いた。試料調製の詳細については、以下文献 (Y. Doi et al, *Polymer* 2016, 106, 8-13) にて報告済みである。

線形粘弾性測定は、ARES-G2 レオメーター (TA Instruments) により、8 mm または 4 mm の平板治具を用いて行った。 $T=160\sim 240$ °C の温度範囲、ひずみ 5 % 以下の線形域、 $\omega=10^{-1}\sim 10^2$ rad/s の角周波数範囲で動的周波数測定を行った。得られたデータは $T=160$ °C を基準温度 (T_{ref}) とし、時間温度換算則による合成曲線で示す。

Figure 1 に L-430 単体および L-430/L-80、L-430/R-30 ブレンドの粘弾性スペクトルを示す。具体的には 160 °C の基準温度における (a) 貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' 、(b) 両者の比である損失正接 $\tan \delta$ ($=G''/G'$) を横軸 ωa_T (a_T は時間温度換算則の横シフト因子) に対して両対数スケールで示した。Figure 1 より、いずれの試料でも $\omega a_T \geq 10^2$ rad/s の高 ω 域では、 G' が広い ω 域で平坦部を示し、分子間の絡み合いの効果を反映した一方で、 $\omega a_T \leq 10^2$ rad/s の低 ω 域では、 G' と G'' が共に急激に低下する流動/終端緩和域を示し、分子鎖のグローバルな運動を反映した。データには大きな違いが無いように見えるかもしれないが、中 ω 域の G'' (あるいは $\tan \delta$) には有意な差がある。即ち、L-430 と L-430/R-30 では G'' が低 ω に向かって 1 段階の緩やかな増加を示すのに対し、L-430/L-80 では G'' の 2 段階の弱い増加が見られた。後者の結果は既によく知られた実験事実で、まず短い L-80 鎖、次いで長い L-430 鎖が順に緩和する機構で説明付けられる。興味深いことに、L-430/R-30 が L-430 と同様に、1 段階の終端緩和挙動を示した。この結果は、比較的分子量の低い R-30 鎖が、単体でよく絡み合うことが知られる L-430 鎖により貫入され、L-430 鎖の絡み合い網目内に取り込まれた分子描像を支持する (後の Figure 3c)。また少しではあるが、L-430/R-30 の G' と G'' の緩和が L-430 単体よりも速く、R-30 が高分子量環

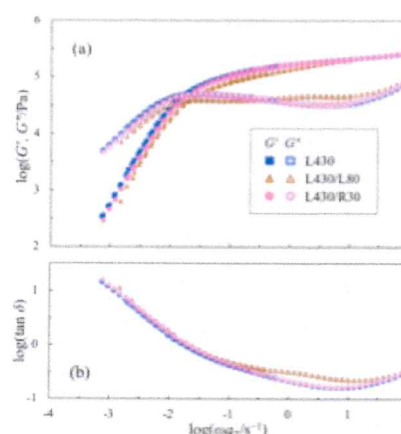


Figure 1. Master curves of (a) G' , G'' and (b) $\tan \delta$ for L430, L430/L80 and L430/R30, reduced at $T_{ref} = 160$ °C.

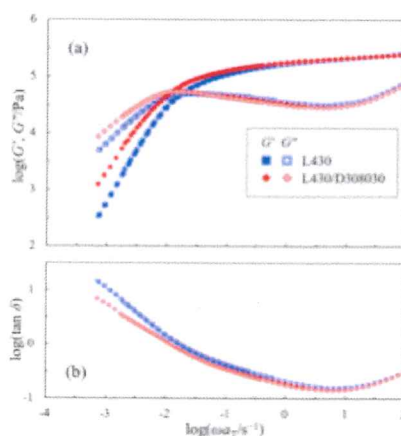


Figure 2. Master curves of (a) G' , G'' and (b) $\tan \delta$ for L430, L430/D308030, reduced at $T_{ref} = 160$ °C.

鎖鎖で見られるような線状鎖間の橋掛け効果が無い（即ち、平均で約1本の線状鎖がR-30鎖内に貫入している）分子描像も実験的に世界で初めて示された。

続いて Figure 2 に、L430/D308030 ブレンドの粘弾性スペクトルを L430 と比較した結果を示す。Figure 1 に示したブレンド試料と異なり、L430/D308030 では L430 単体より終端緩和が有意に低 ω 側にシフトし（即ち、緩和が遅い）、またその緩和挙動がよりブロードになったことが分かる。この結果は、Figure 3d に模式的に示すように、D308030 鎖の両端の環状鎖（R30）部に L430 鎖が自発的に貫入し、D308030 が擬似的な架橋部のように働くことで見られた効果であると考えられる。

以上より、環状高分子の分子量や分子構造を適切に設計・制御することで、単体としてだけではなく線状高分子への添加剤としても、その粘弾性挙動を大きく変化させられることが分かった。特に今まで、線状鎖/環状鎖ブレンドの研究では、両者とも分子量が M_e 以上の十分に高いところでの研究に留まっていたが、本研究の知見は M_e という線状高分子の粘弾性特性を記述するために使われる物理量で環状/線状高分子ブレンドの分子間貫入挙動を記述できることを示唆する重要な実験的知見である。

今後は更なる系統的試料調製を通じて、環状/線状高分子ブレンド系の粘弾性挙動の理解をより一層深める他、溶液系への展開や高速大変形下における非線型レオロジー特性の理解など、益々研究を進展させていく所存である。そのためにも、本研究を通じて得られた成果が、分子描像を理解・確立する上での重要な知見となったと言える。

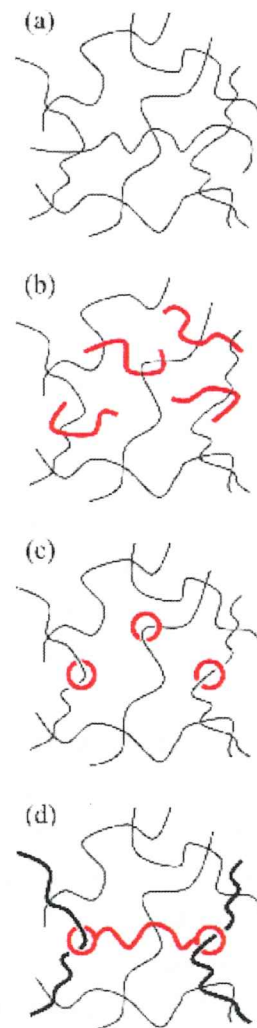


Figure 3. Schematic illustration of entangled polymer chains for (a) L430, (b) L430/L80, (c) L430/R30 and (d) L430/D308030.