

|              |  |
|--------------|--|
| Title        | 水素結合性テンポラリーネットワークを用いたDNゲルのレオロジーとダイナミクス   |
| Author(s)    | 信川, 省吾   |
| Citation     | 科学研究費助成事業研究成果報告書: 1-4  |
| Issue Date   | 2013-06-03   |
| Type         | Research Paper   |
| Text version | publisher  |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/10119/11388">http://hdl.handle.net/10119/11388</a>                        |
| Rights       |  |
| Description  | 研究種目: 研究活動スタート支援, 研究期間: 2011 ~ 2012, 課題番号: 23850008, 研究者番号: 50609211, 研究分野: 高分子物理化学, 科研費の分科・細目: 高分子・繊維材料 |

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：13302

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23850008

研究課題名（和文）水素結合性テンポラリーネットワークを用いたDNゲルのレオロジーとダイナミクス

研究課題名（英文）Rheology and Dynamics of DN Gel with Temporary Network of Hydrogen-Bonding

研究代表者

信川 省吾 (NOBUKAWA SHOGO)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号：50609211

研究成果の概要（和文）：ダブルネットワークゲルを含む高分子複合系の力学特性を把握するため、各成分の分子配向と運動性を、力学緩和と誘電緩和、複屈折を測定することにより評価した。その結果、ゲスト分子の配向や運動性はマトリックス高分子と協同的な挙動を示し、その度合いは分子が剛直になるほど強くなることを明らかにした。本現象を利用することで、ダブルネットワークゲル中での分子運動の制御が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Component dynamics in polymer blends including double network gel was evaluated by measuring mechanical and dielectric relaxation, and birefringence, in order to understand the rheological properties. As the results, it was found that the guest molecule showed cooperative orientation and dynamics to the matrix polymer due to the intermolecular dynamic correlation. Furthermore, the cooperativity strength is dependent on the molecular rigidity. By understanding this phenomenon, it will be able to control the molecular motion and to improve the mechanical property of the double network gel.

## 交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2011年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 2012年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 総計     | 2,300,000 | 690,000 | 2,990,000 |

研究分野：高分子物理化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：高分子構造・物性、レオロジー、分子間相互作用、配向相関

## 1. 研究開始当初の背景

ゲルも含めて高分子材料のレオロジー（力学）的性質には、成分高分子の構造や運動性が関係している。長田らは、PAMPSゲルの架橋ネットワーク中に PAAm のネットワークを貫入させることにより、圧縮や破断に対して高い機械的強度を示すダブルネットワークゲル(DNゲル)を作成することに成功している。[Adv. Mater. 2003] しかしながら、「大変形を加えると架橋点のうち何割かが破壊されるため、二回目以降の破断強度が低下す

る」という問題がある。このため、ゲル作成後に再度成形することができず、その形状は調製時に決定される。この問題を解決するには、架橋点が悪れないか、悪れても再形成するような仕組みが必要であるが、現在のところ達成されていない。

本問題の原因は両者のネットワークがどちらも化学架橋であるため、一度架橋点が悪れると元に戻らないことにあると考えられる。例えば、マトリックスとなるネットワークはゆるい共有結合であれば、架橋密度が低

く、大変形を加えることが可能であり、ゲルも容易には壊れなくなる。しかし、この場合、力学的強度は低くなる。この低い強度をゲストネットワークが補うわけであるが、ゲルの崩壊を避けるためには、化学架橋ではなく、可逆的に生成と崩壊を繰り返す架橋でなくてはならない。

## 2. 研究の目的

### (1) 可逆的架橋ネットワーク

前項目で述べたように、大変形に耐える DN ゲルを作成するには、ゲストとなる第二ネットワークを可逆的に結合と解離を繰り返す物理架橋にする必要がある。例えば、van der Waals 力や静電引力、水素結合などが、物理架橋点として考えられる。このうち、静電相互作用は非常に安定であるため、共有結合に近く、可逆的とは言い切れない。また、van der Waals 力は非常に弱い相互作用であるため、ネットワークの構築は期待できない。そこで、比較的強い相互作用であるが、熱で容易に解離する水素結合が利用できると考えた。ここまで述べたことを踏まえ、本研究では、水素結合等の一時的な架橋と、化学架橋からなる DN ゲルの作成を目的とする。

### (2) 協同運動性と力学特性

ゲルを含む高分子材料の力学特性には分子運動が関係している。したがって、DN ゲルのような 2 成分系の力学物性を解明する場合、各成分の分子運動や配向を個別に理解する必要がある。そこで、まず、溶媒を用いない 2 成分高分子ブレンドにおける分子運動性の評価を目指す。力学緩和、誘電緩和、複屈折、分光法など、様々な測定を組み合わせ、各成分分子のダイナミクスを評価する。

## 3. 研究の方法

### (1) 高分子ブレンド試料

本研究では、化学ゲルと物理ゲルを組み合わせたダブルネットワーク (DN) ゲルの力学物性に関して検討を行う予定であったため、化学架橋したアクリルゲルに水素結合性の直鎖状高分子を導入したところ、相分離が生じた。これは分子間の水素結合が強く、2 成分間の相溶性が極端に低くなったためだと考えられる。そこで、初めに水素結合が存在しない系での検討を行うため、セルロースエステルやアクリルポリマー、スチレンポリマーなどの種々の宿主高分子に、高い相溶性が期待できる比較的短いゲスト高分子鎖を導入した高分子ブレンド試料を調製し、力学物性に対する各成分の分子運動特性を検討することにした。

### (2) 力学緩和測定

動的粘弾性測定を行い、ブレンド中のホス

ト高分子鎖の運動性を評価するとともに、ゲスト分子鎖の力学特性に対する影響も検討した。

### (3) 複屈折測定

ひずみを加えた場合、応力は高分子の種類に依らず、同様に発生するが、複屈折は化学構造に強く影響される。そこで、ブレンド試料が示す応力と複屈折を同時に測定することで、各成分の配向状態を評価した。

### (4) 誘電緩和測定

ブレンド試料の誘電緩和挙動を測定し、誘電活性な成分の分子運動を独立に評価した。この結果を基に、分子間での運動性の相関を検討した。

## 4. 研究成果

### (1) 協同運動性 (論文②)

宿主高分子/ゲスト分子間の運動の協同性を確認するために、スチレン系高分子 (PS) と棒状分子 (5CB) のブレンドの粘弾性緩和と誘電緩和測定を行った。PS と 5CB の緩和時間とその温度依存性を比較したところ、図 1 に示すように、5CB の遅い運動 (slow mode) と高分子鎖の局所運動 (G mode) が同じ時間スケールであることがわかった。この結果はガラス転移温度以上において、両者は協同的に運動することを意味する。また、高分子鎖の剛直性を高めると、運動の協同性は低下することも明らかとなった。

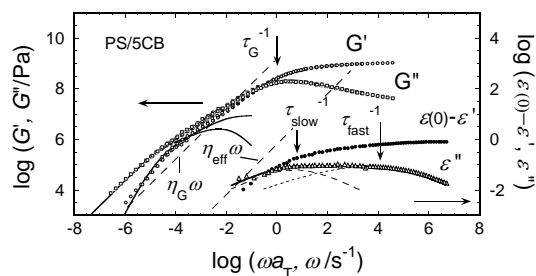


図 1. ポリスチレン/棒状分子混合系の粘弾性緩和とスペクトルと誘電緩和とスペクトルの比較

一方、ガラス転移に関する局所運動に関する特性長についても検討を行った。その結果、ブレンド中の各成分が協同的なガラス転移を示す場合でも、その特性長は分子種に依存することが明らかとなった。この特性長は高分子鎖の剛直性とは直接は関係せず、分子鎖間の相互作用に強く依存することが示唆された。(図 2)

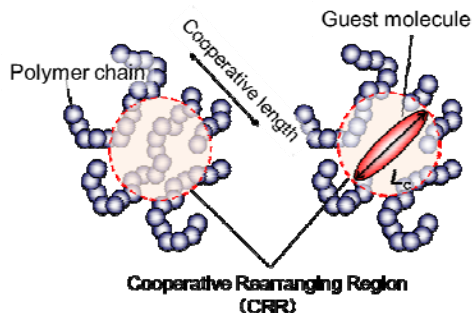


図2. ホスト高分子中で協同的運動を示すゲスト分子

## (2) ネマチック相互作用 (論文①)

ホスト分子としてセルロースエステルやアクリルポリマーを用い、ゲスト分子にポリエステル化合物を用いて、そのブレンド試料を作成した。その試料に延伸ひずみを加えて複屈折の変化を測定することで、分子間での配向相関を評価した。

各成分の分子構造と配向の協同性の関係を明らかにするために、例えばゲスト分子のアルキル鎖長を変化させ、セルロースエステルと混合したところ、アルキル鎖長が短い方がネマチック相互作用(図3)は強く、ゲスト分子はより配向するという結果が得られた。(図4) また、種々の芳香環、例えばフェニル基やナフタレート基を導入することで、ゲスト分子鎖の剛直性を変化させ、配向状態を調べたところ、ゲスト分子は剛直なほど、ホスト分子と協同的に配向することも判明した。一方、アクリル高分子などの屈曲性の高いホスト分子を用いた場合、ゲスト分子の配向はほとんど生じないという結果も得られている。

なお、これらの内容は記載した他に2件論文として投稿中である。

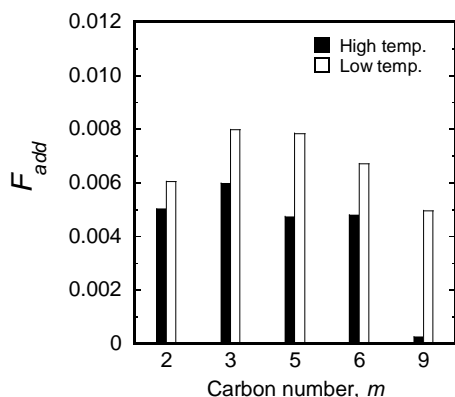


図3. ゲスト分子のアルキル鎖と配向度の関係

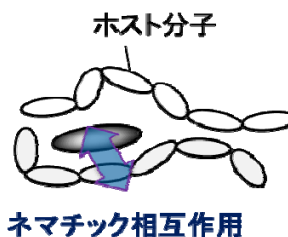


図4. ゲスト分子のアルキル鎖間の配向相関

## (3) 一時的架橋を用いた DN ゲルの条件

(1)と(2)から、運動や配向の協同性と分子構造の関係性が明らかとなった。特に、局所運動スケールが大きくことなる、すなわち屈曲性の違う分子同士をブレンドした場合、運動の相関は弱くなる。この結論を本研究で目的としている DN ゲルに適用する。

DN ゲルの大変形後のひずみ回復には、配向緩和の早さが必要である。したがって、片方の成分の配向緩和が、他方の配向緩和に影響されない方がよい。ホスト分子とゲスト分子には、屈曲性が異なる高分子を用いることが必要となると予想される。残念ながら、現在のところ、本目的を満足するような DN ゲルは作成できていないが、例えば、水素結合性能を有するセルロース誘導体と、屈曲性の高い疎水的なアクリル高分子を混合し、DN ゲルの調製を試みる予定である。

## 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2件)

① 著者名: Shogo Nobukawa, Yoshihiko Aoki, Hiroshi Yoshimura, Yutaka Tachikawa, Masayuki Yamaguchi, 論文タイトル: Effect of aromatic additives with various alkyl groups on orientation birefringence of cellulose acetate propionate, 雑誌名: Journal of Applied Polymer Science, 査読有、採択済み

② 著者名: Shogo Nobukawa, Osamu Urakawa, Toshiyuki Shikata, Tadashi Inoue, 論文タイトル: Dynamics of a probe molecule dissolved in several polymer matrices with different side chain structures: Determination of correlation length relevant to glass transition, 雑誌名: Macromolecules, 査読有、巻: 46、発行年: 2013、ページ: 2206-2215、DOI: 10.1021/ma302567j

[学会発表] (計9件)

- ① 発表者名 : Shogo Nobukawa、発表標題 : Optical property and molecular orientation in cellulose ester mixed with aromatic additives、学会名 : The 8th Seminar "Research Center for Highly Environmental and Recyclable Polymers" (Invited)、発表年月日 : 2013年3月18日、発表場所 : 北陸先端科学技術大学院大学、石川
- ② 発表者名 : Shogo Nobukawa、Hiroki Hayashi、Hiroshi Yoshimura、Yutaka Tachikawa、Masayuki Yamaguchi、発表標題 : Effect of aromatic compounds on orientation birefringence for cellulose ester film、学会名 : Joint Symposium 5th International Symposium on Polymer Materials Science (ISPMS' 12) & 8th Osaka University Macromolecular Symposium (OUMS' 12)、発表年月日 : 2012年11月10-11日、発表場所 : 大阪大学、大阪、P-27
- ③ 発表者名 : Shogo Nobukawa、Masayuki Yamaguchi、発表標題 : Enhancement of orientation birefringence for cellulose ester film by aromatic compounds、学会名 : Third International Conference on Natural Polymers, Bio-Polymers, Bio-Materials, their Composites, Blends, IPNs, Polyelectrolytes and Gels: Macro to Nano Scales (ICNP - 2012) (Invited)、発表年月日 : 2012年10月26-28日、発表場所 : Mahatma Gandhi University、インド
- ④ 発表者名 : 信川省吾、林拓希、吉村洋、立川豊、山口政之、発表標題 : 芳香族エステルオリゴマーによるセルロースエステルの配向複屈折制御、学会名 : 第60回レオロジー討論会、発表年月日 : 2012年9月26-28日、発表場所 : 名古屋大学、愛知、1A06
- ⑤ 発表者名 : Shogo Nobukawa、Masayuki Yamaguchi、発表標題 : Origin of extraordinary wavelength dispersion for orientation birefringence in cellulose ester、学会名 : The XVth International Congress on Rheology、発表年月日 : 2012年8月4-10日、発表場所 : リスボン、ポルトガル
- ⑥ 発表者名 : 信川省吾、中尾昭和、山口政之、発表標題 : セルロースエステル配向複屈折の波長依存性の制御、学会名 : レオロジー学会第39年会、発表年月日 : 2012年5月10、11日、発表場所 : 東京大学、東京、P06
- ⑦ 発表者名 : 信川省吾、発表標題 : 高分子マトリックス中の低分子のダイナミクスと配向状態、学会名 : 高分子物性・加工工学研究会 (招待講演)、発表年月日 : 2011年11月11日、発表場所 : 福井大学、福井
- ⑧ 発表者名 : Shogo Nobukawa、Masayuki Yamaguchi、発表標題 : Control of orientation birefringence for cellulose ester with various conditions、学会名 : BIT' s 1st Annual World Congress of Nano-S&T (Invited)、発表年月日 : 2011年10月26日、発表場所 : World EXPO Center、大連、中国、Track 12-16
- ⑨ 発表者名 : 信川省吾、林拓希、Abd Manaf Mohd Edeerozey、吉村洋志、立川豊、山口政之、発表標題 : セルロース誘導体の配向複屈折に対する添加剤の鎖長とネマチック相互作用の影響、学会名 : 第59回レオロジー討論会、発表年月日 : 2011年10月7日、発表場所 : 桐生市市民文化会館、群馬、2D04

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

信川 省吾 (NOBUKAWA SHOGO)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号 : 50609211