

高分子物理化学研究室

<スタッフ> 井上 正志 (教授) 浦川 理 (准教授)

<研究のキーワード>

- (1) ナノセルロース (2) セルロースナノファイバー (3) 半屈曲性高分子
- (4) 高分子絶縁体 (5) 電荷注入 (6) 非整数階微積分

<令和6年度の主な研究活動概要>

当研究室では、粘弾性測定、流動光学測定、誘電分散測定などを活用し、高分子等のソフトマターの物性とダイナミクスについて検討している。ここでは、個別化セルロースナノファイバーの粘弾性と高分子絶縁体の導電現象について報告する。

(1) 個別化セルロースナノファイバー溶液における粘弾性および複屈折緩和挙動

セルロースナノファイバーは、天然由来の持続可能な高性能材料として注目されており、その分散液における動的挙動の理解は、工業製品への応用において不可欠である。我々は、個別化セルロースナノファイバー (iCNF) の希薄および半希薄溶液における粘弾性および複屈折緩和挙動を調べ、既存の半柔軟高分子理論との整合性を評価した¹。

TEMPO 酸化によって調製した iCNF をグリセロールまたは 60% スクロース水溶液に分散し、線形粘弾性測定および動的複屈折測定を実施し、複素弾性率と複素ひずみ光学係数の周波数依存性を解析した。これらの実験データを、半屈曲性高分子の理論として知られる Shankar-Pasquali-Morse 理論と比較した。その結果、希薄領域における iCNF の複屈折応答は、配向モードと曲率モードの双方を考慮することで良好に説明できることが示された。一方で、粘弾性データに関しては、低周波数領域では理論とよく一致したが、高周波数領域では理論値よりも実験値が大きくなるという顕著な乖離が観察された。この結果から、iCNF では引張モードが理論的予測よりも強く寄与しているか、あ

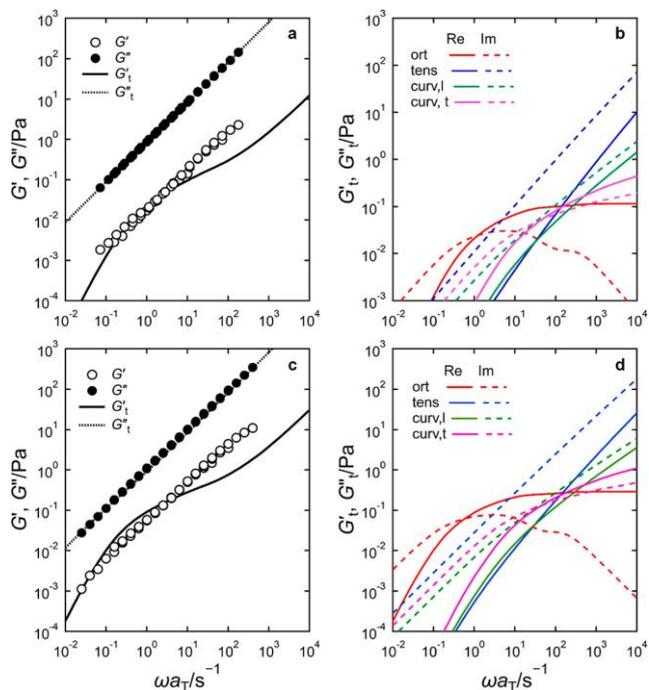


Fig.1 Comparison of the viscoelastic data of 0.126 (a) and 0.315 (c) kg m^{-3} S-CNF-A/glycerol dispersions with the Shankar-Pasquali-Morse theory by assuming the E value as 1 GPa. The open and closed plots show experimental G' and G'' values, respectively. The experimental G'' values include the viscous contribution of the dispersion medium ($\omega\eta_s$). The contributions of 0.126 and 0.315 kg m^{-3} S-CNF-A/glycerol dispersions are shown in (b, d), respectively.

るいは不純物の存在が示唆された。この不純物については電顕写真からフラグメントの存在が確認できたが、観測されたサイズでは緩和が速すぎ理論からのずれは十分説明できなかつた。また、準濃厚領域における解析では、iCNF の濃度が上昇するにつれて配向緩和時間が著しく長くなることが明らかになった。この濃度増加による配向緩和の遅延は、剛直棒モデルの理論値から大きく乖離し、理論で仮定されるような理想的な位相幾何学的相互作用（からみ合い）では説明できず、繊維間の影響が現れていると考えられた。

以上の結果から、iCNF の動的挙動は部分的には Shankar–Pasquali–Morse 理論で説明できるが、iCNF 特有の非理想性（ねじれや湾曲、欠陥、繊維間相互作用など）によって生じる引張モードや配向モードの緩和の遅れが、理論の枠を超えて顕在化していることが明らかとなった。本研究は、iCNF が理想的な半柔軟高分子系から逸脱していることを定量的に示した初の成果であり、高分子複合材料におけるナノフィラーの設計や動的挙動の理解に新たな知見を提供している。

(2) 高分子絶縁材料における直流（DC）電場下での電荷移動現象

本研究では、高分子絶縁材料における高圧直流（DC）電場下での電荷移動現象を、直接電流積分法（Q-t 法）を用いて詳細に解析した²。従来、絶縁高分子中で観測される電流は時間とともに減衰し、定常状態に至ると見做して解析されてきたが、本研究では電流が定常状態に至らず、べき乗則（ $\propto t^\beta$ ）に従って変化する異常導電性が存在することを示した。また、この現象をレオロジーにおける粘弾性理論とのアナロジーに基づいて解析し、時間-温度重ね合わせ則（Time– Temperature Superposition, TTS）および時間-電場重ね合わせ則（Time– Electric Field Superposition, TEFS）がポリエチレン（LDPE）およびポリスチレン（PS）に対して良好に成り立つことを実験的に確認した。TTS と TEFS による移動因子は、それぞれアレニウス則（温度依存）およびリチャードソン-ショットキー則（電場依存）に従うことが明らかになった。

さらに、高分子絶縁体の高電圧下での導電現象の物理的起源として、電極からの高分子内部への電荷注入（Schottky 効果）やキャリアのホッピング移動（非ガウス性拡散）に基づくモデルと比較した。異常な移動度に起因する導電現象の理解では、非整数階微分モデルが有効であることを示した。

<参考文献>

1. Tanaka, R.; Inoue, T. *Biomacromolecules* **2024**, *25*, 5718–5728.
2. Sekiguchi, Y.; Urakawa, O.; Inoue, T. *Macromolecules* **2024**, *57*, 6769–6778.

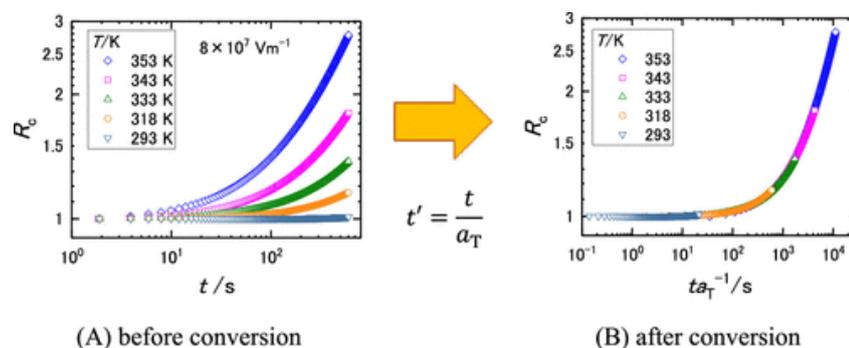


Fig.2 Time – temperature superposition of the reduced integrated charge for LDPE under $8.0 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$.