

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) マイクロゲル (2) 分子ダイナミクス (3) 分散系
- (4) ブロック共重合体 (5) からみ合い相互作用 (6) 修正応力光学則

<令和4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、高分子など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、半屈曲高分子性溶液のダイナミクスに関する研究についてまとめる。

(1) DNA 鎖を用いた半屈曲性溶液のレオロジーの探査

半屈曲高分子溶液のひとつの大きな特徴は、高濃度域で、からみ合い長さが Kuhn 長より短くなる **Tightly entangled regime** (緻密からみ合い領域) を発現することである。緻密からみ合い領域では、ゴム状平坦領域の応力の発現機構が、セグメントの配向緩和モードのみならず、セグメントの曲げモードが関与するようになる。この様子を Fig. 1 に示す。複屈折は、配向緩和モードを反映するので、緻密からみ合い領域応力と複屈折の比例関係 (応力光学則) が成立しなくなる。緻密からみ合い領域の存在は、理論的には示唆されているが、そのレオロジー的性質にはついては研究例がない。この理由は、粘弾性実験に適した実験系が限られている、あるいは緻密からみ合いが認識されていないことによる。2018 年にセルローストリスカルバメート CTC が、粘弾性測定に適したリン酸トリクレジル TCP に溶解することが報告された。この我々のグループでは、この系が緻密からみ合い領域を発現することを、粘弾性と複屈折の同時測定

にから示した¹。しなしながら、高濃度 (20%) 以上が必要となり、非線形粘弾性の探査は十分行えなかった。そこで、半屈曲高分子のモデル高分子として DNA を選んだ。

DNA の溶媒としてイオン液体の報告例があるが、実際に溶液を調製してみると、粘弾性をしめさず、螺旋構造の崩壊もしくは、分子切断生じることが示唆された。そこ

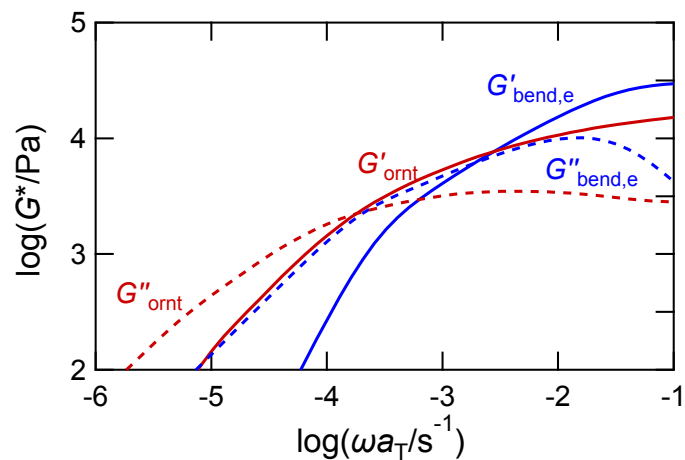


Fig. 1. ゴム状平坦領域から流動域における複素弾性率に関して、配向緩和モードと曲げモードの角周波数依存性 (概念図)

で、DNA 水溶液に対して、粘弾性測定を行った²。

まず、疎から密にからみ合った領域をカバーする絡み合った DNA 溶液の線形粘弾性特性を調査した。動的複屈折と粘弾性測定結果を比較したところ、Fig.2 に示すように、 $c < 15 \text{ mg/mL}$ の溶液では応力光学則が成り立つが、この濃度以上ではその法則は成り立たないことがわかった。この結果は、高濃度におけるゴム状平坦弾性率に、セグメントの曲げモード（曲率モード）が寄与していることを示す。

つぎに、密に絡み合った系の非線形粘弾性についても検討した。この結果を Fig. 3 に示す。 $c < 15 \text{ mg/mL}$ の通常のからみ合い領域(loosely entangled regime)では、定常粘性は Cox-Merz 則に従い、複素粘度とよい相関をしめした。一方、緻密からみ合い領域では、Cox-Merz 則が成立しないことがわかった。これは、濃度上昇に伴い出現する曲げモードが強い非線形性を持つためであると推定された。

非線形性の別の探査方法として、高せん断速度での粘度成長関数を測定すると、応力オーバーシュートが共通して観察された。せん断応力の最大値から求められる最大歪み γ_m は、通常の柔軟な高分子の挙動に従い、緩く絡み合った系では $\gamma_m = 2$ で観察された。一方、緻密からみ合い領域では、濃度が高くなるにつれて γ_m は小さくなり、非線形性が強くなることがわかった。

<参考文献>

1. Okada, Y.; Goto, Y.; Tanaka, R.; Katashima, T.; Jiang, X.; Terao, K.; Sato, T.; Inoue, T. *Macromolecules*, 2018, 51, 9626.
2. Kinoshita, M.; Urakawa, O.; Inoue, T. *Nihon Reorji Gakkaiishi*, 2022, 50, 225-233.

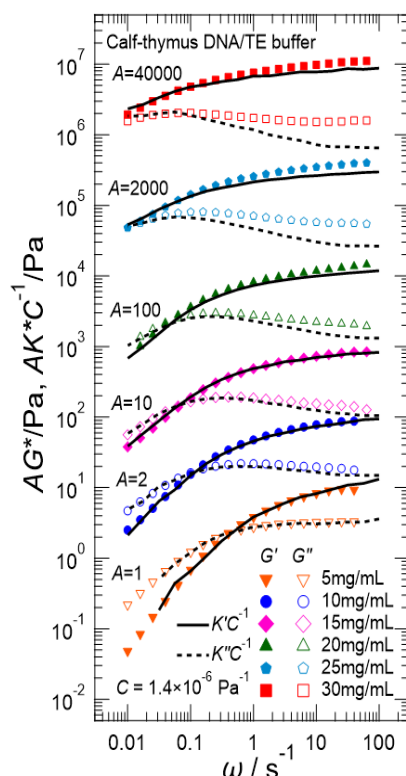


Fig. 2. DNA 水溶液の複素弾性率と複素光学係数の濃度依存性。

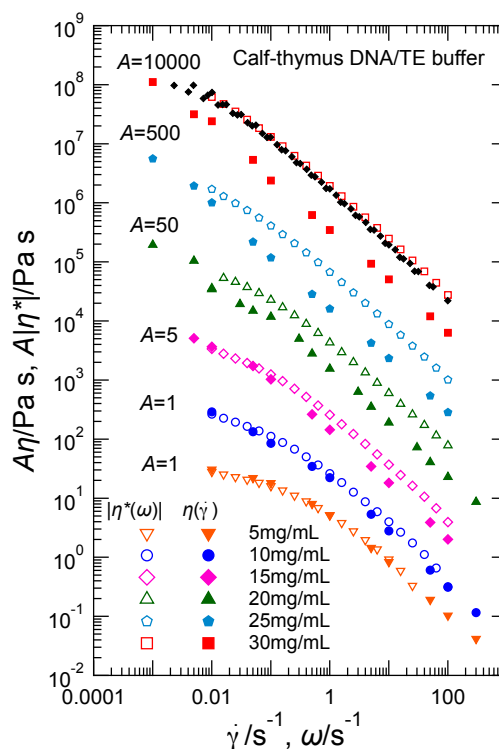


Fig. 3. DNA 水溶液における Cox-Merz 則の検証。