

半屈曲性高分子のダイナミクスと粘弾性

井上正志(理学研究科高分子科学専攻)

持続可能な社会の実現のために、生物由来の材料であるナノ構造化セルロース NC の活用が考えられている。ナノセルロースには、大別してセルロースナノクリスタル CNC とセルロースナノファイバーCNF がある。CNF は木材を機械的に解繊して得られる物質で、幅が 4 nm 程度、長さは数 μm におよぶ繊維状の材料で、CNC はそれより太く短い材料である。溶液での分散安定性向上のために、表面に電荷が導入される。CNF はゴムやプラスチックの補強材として、また溶液でのその特異的なレオロジー挙動を利用して、食品や化粧品のレオロジー制御材料としての用途が考えられている。最近の研究から、NC は半屈曲性高分子として振る舞うことがわかってきた。

半屈曲性高分子の物性を理解するためには、みみず鎖モデルが用いられる。このモデルでは、持続長 $L_p \equiv \kappa/k_B T$ が重要な役割を果たし、曲げ剛性 κ と熱エネルギー $k_B T$ の比として定義される。半屈曲性高分子の研究の歴史は古く、粘度、液晶転移挙動など、すでに多くの物性の理解が済んでいる。一方、CNF の実用的な用途の上で重要となる粘弾性挙動や補強効果に関する理解は、あまり進んでいない。高分子の全長 L が L_p 程度の場合、高分子は熱運動によって湾曲した形態をとり、曲げなどの内部モードが誘起されている。この内部モードは粘弾性測定で観測される。したがって、粘弾性測定から内部モードに関する知見が得られ、これを利用すれば、CNF 溶液の粘弾性測定から、CNF の持続長や曲げ剛性に関する知見が得られる。我々の測定では、CNC や CNF の曲げ剛性やあまり高くなく、この原因は、こうした材料中ではセルロースの分子が高度に配向しており、構造異方性を示すためと考えている。補強効果においても、棒状補強材に関してはすでに理論があるが、CNF の場合には熱運動のために湾曲しており、そのままでは使えない。熱運動の効果を取り入れた理論の考案が必要である。

有限濃度域の高分子溶液では、高分子のからみ合いが生じる。屈曲性高分子の場合には、からみ合い L_e 長は L_p より長いが、半屈曲性高分子の場合には、 $L_e < L_p$ となる緻密からみ合い系が出現する。こうした濃度域では、屈曲性高分子では観測されない曲げモードが粘弾性応答に現れ、半屈曲性高分子のからみ合いについても明らかにしていくことが望まれる。半屈曲性高分子の物性理解には内部モードの理解が不可欠で、熱測定による検討も今後の課題である。

発表

Y. Okada, Y. Goto, R. Tanaka, T. Katashima, X. Jiang, K. Terao, T. Sato, and T. Inoue, *Macromolecules* **51**, 9626 (2018).

R. Tanaka, Y. Kashiwagi, Y. Okada, and T. Inoue, *Biomacromolecules* (2019) in press.