

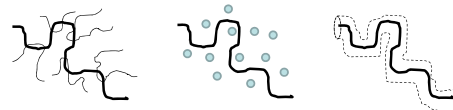
# 中性子散乱を利用した環状高分子 研究の現状と将来展望

名古屋大学大学院工学研究科  
高野 敦志

## 環状高分子の特徴

### (例) 環状高分子の粘弾性

線状高分子：レプテーション



環状高分子：絡み合いを生じるのか？  
レプテーション機構で運動可能か？



J. Klein *Macromolecules* **1986**, 19, 105

## 環状高分子の特徴

末端を持たない最も単純なモデル高分子

特徴的な物性

1. 溶液・固体物性  
分子内・分子間相互作用  
コンフォメーション
2. 粘弾性

多彩な構造

1. 自明なリング
2. 結び目のあるリング
3. 絡み目のあるリング
4. リングのネットワーク



自明なリング

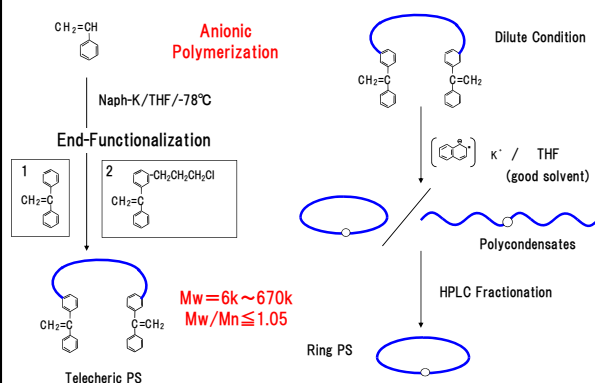


結び目

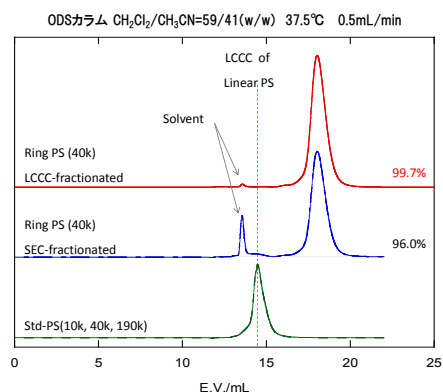


絡み目

## Synthetic Scheme



## 臨界条件液体クロマトグラフィー (LCCC) による 環状高分子の高純度化 (Mw=40k, 90k, 250k, 380k)



## Molecular Characteristics of Linear/Ring Polymers

| Sample code | $M_w^a)$ | $M_w/M_n^b)$ | Purity $c)$ |
|-------------|----------|--------------|-------------|
| L20         | 20700    | 1.05         |             |
| R20         | 17400    | 1.02         | 99 %        |
| L40         | 44200    | 1.02         |             |
| R40         | 41700    | 1.02         | 96 %        |
| L110        | 115000   | 1.04         |             |
| R110        | 109000   | 1.01         | 99 %        |
| L600        | 608000   | 1.01         |             |
| R600        | 573000   | 1.02         | 98 %        |

a) Determined by Light Scattering.

b) Determined by SEC

c) Estimated by LCCC

いずれも高純度！

## Measurement of $R_g$

Apparatus :

Linear/Ring samples:

Light Scattering (DLS-8000,  $\lambda=632.8\text{nm}$ ) :

600k

Neutron Scattering (SANS-U,  $\lambda=0.7\text{nm}$ ) :

20k, 40k, and 110k

Solvent :

Good Solvent : Benzene- $d_6$

Linear/Ring : 25°C

Theta Solvent : Cyclohexane- $d_{12}$

Linear/Ring : 40°C<sup>1</sup>

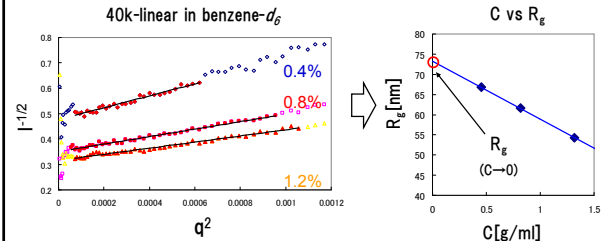


SANS-U

<sup>1</sup> C.Strazielle and H.Benoit Macromolecules, 1975, 8, 203-205

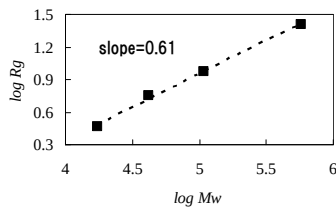
## Square-root plot (Berry plot)

$$\left(\frac{Kc}{R_g}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{M_w}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{1}{6} q^2 R_g^2\right) (1 + A_2 M_w C)$$



## $R_g$ - $M_w$ relationship of ring polymer

Good solvent (benzene- $d_6$ )

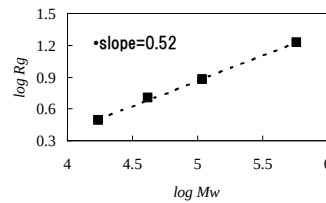


$$R_{g,g} = 0.0077 M_w^{0.61}$$

Same molecular weight dependence as linears.

## $R_g$ - $M_w$ relationship of ring polymer

Theta solvent (Cyclohexane- $h_{12}$ - $d_{12}$ ) 34.5°C



34.5°C ( $A_2=0$  for linear PS)

$$R_{g,0} = 0.030 M_w^{0.52}$$

Exponent of molecular weight dependence is slightly larger than 0.5!

## $R_g$ - $M_w$ relationship for ring polymers in bulk

$$R_{g,bulk} \propto M^\nu$$

Theory and Computer simulations

$\nu=1/3 \sim 1/2$  : M. Cates et al, *J.Phys. (Paris)* 47, 2121 (1986)

$\nu=0.39$  : M. Muller et al, *Phys.Rev. E.* 53, 5063 (1996)

$\nu=0.43$  : S. Brown et al, *J. Chem. Phys.* 108, 4705 (1998)

$\nu=0.42$  : S. Brown et al, *J. Chem. Phys.* 109, 6184 (1998)

$\nu=1/3$  : J. Suzuki et al, *J. Chem. Phys.* 129, 034093 (2008)

Experiment

$\nu=0.42$  : V. Arrighi et al, *Macromolecules* 37, 8057 (2004)

In solutions

$$R_{g,0} \propto M^{0.5} \quad (\text{Theta solvent})$$

$$R_g \propto M^{0.6} \quad (\text{Good solvent})$$

## Molecular Characteristics of Ring Polymers

| Sample code | $M_w^a$ | $M_w/M_n^b$ |
|-------------|---------|-------------|
| R20         | 17400   | 1.02        |
| R20d        | 18500   | 1.02        |
| R40         | 41700   | 1.02        |
| R40d        | 55600   | 1.01        |
| R110        | 109000  | 1.01        |
| R110d       | 115000  | 1.02        |

a) Determined by Light Scattering.

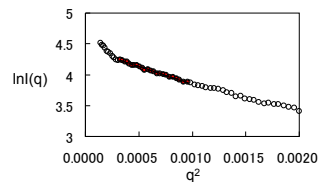
b) Determined by SEC

# SANS measurements

SANS-U ( $\lambda = 0.7$  nm)  
Sample-to-detector : 8m  
Temp. : 25°C

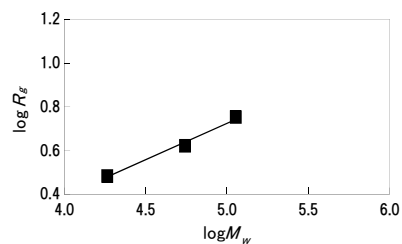


(R40+R40d) in bulk



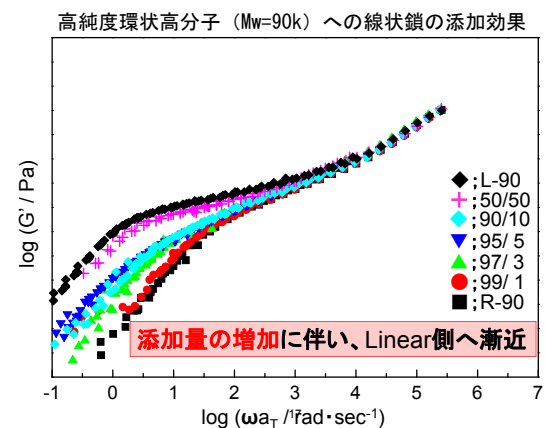
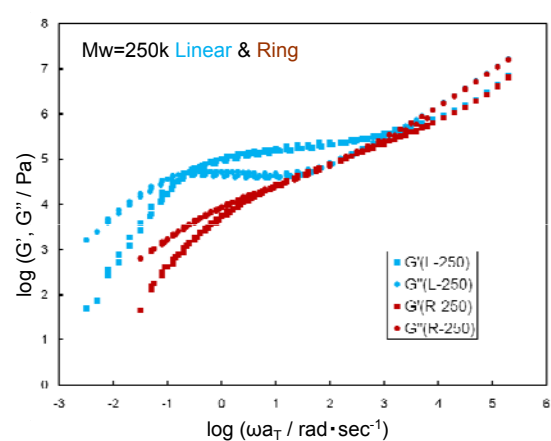
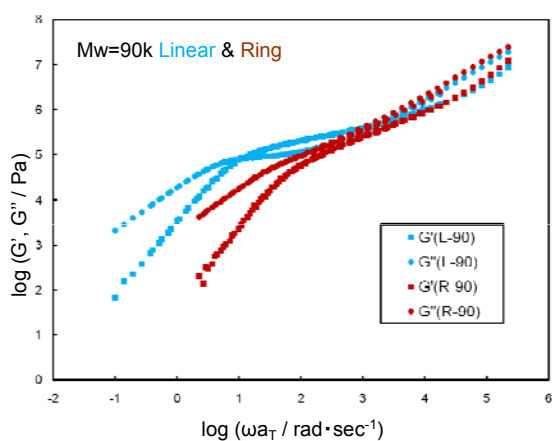
slope :  $-R_g^2/3 = -573.54$

$R_g = 4.15$ nm



$$R_{g,bulk} = 0.109 M_w^{0.336}$$

*Molecular weight range is narrow*



Ring のみ



Ring + Linear



+Linear

線状鎖は高い運動性を有する末端を持つため容易に環状鎖の中に貫入？

絡み合い → → 増加する  
拡がり → → 増加する？

→ 中性子散乱を利用した  
キャラクタリゼーション(拡がり)