

トポロジカルゲルの構造と物性

(東京大学 新領域創成科学研究科) 伊藤 耕三・奥村 泰志

最近、筆者の研究室では、環状または管状分子と高分子を用いて、ナノスケールで構造が制御された様々な超分子材料を創り出してきた<sup>1)</sup>。この材料では、高分子が輪や管などによる幾何学的拘束を受けることで、「高分子らしさ」がマクロな物性により顕著に発揮されている。ここでは、最近我々が開発した新しい高分子ゲル材料、トポロジカルゲル<sup>2)</sup>を紹介する。

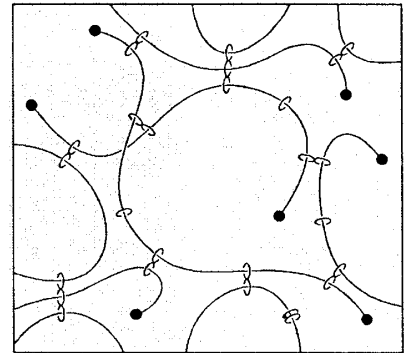


図1. トポロジカルゲルの模式図

トポロジカルゲルは、右図のように架橋点が8の字構造をとっているため、架橋点が自由にスライドすることが可能になっている。したがって、化学ゲルでは、外部からの張力が最も短い高分子に集中してしまい、高分子の潜在的強度を生かすことなく破断するのに対し、トポロジカルゲルに含まれる線状高分子は、滑車のように振る舞う8の字架橋点を自由に通り抜けることで、ゲル内部の構造および応力の不均一性を分散し、高分子の潜在的強度を最大限に発揮することが可能だと考えられる。我々はこの協調効果を「滑車効果」(Pulley effect)と名付けた。この効果は、トポロジカルゲルの特性と密接に関連していると考えられ、従来の物理ゲル、化学ゲルとは大きく異なる特徴になっている。トポロジカルゲルは、透明であり、しかも8倍程度まで伸びて元の形態に戻る。また、溶媒を80%ほど含んだ状態でよく弾み、乾燥重量の約千倍程度膨潤する。

トポロジカルゲルの一軸応力-伸張特性を測定したところ、物理ゲルや化学ゲルと大きく異なる特性曲線が得られた(図2)。横軸に伸長度、縦軸に応力をとると、一般に物理ゲルでは、下に凸の曲線を描くとともに、大きな履歴を示す。これは、伸張時に物理ゲルの内部で架橋の組替えが起こるためと考えられている。これに対し化学ゲルでは、通常の天然ゴムと同様に、低伸張領域ではアフィン変形に起因する上に凸の曲線、高伸張領域では高分子の伸び切り効果による下に凸のランジェバン関数的挙動を示し、一般に履歴が見られない。一方、トポロジカルゲルでは、履歴を全く示さず、しかも全伸長領域にわたって下に凸の曲線を描く。前者の特徴は物理ゲルと大きく異なりむしろ化学ゲルに近く、後者の特徴は化学ゲルとは大きく異なりむしろ物理ゲルに近い。すなわち、トポロジカルゲルが、従来の物理ゲル、化学ゲルのいずれとも異なる第3のゲルであることが、力学特性の上から明らかになった。トポロジカルゲルを引っ張ると、

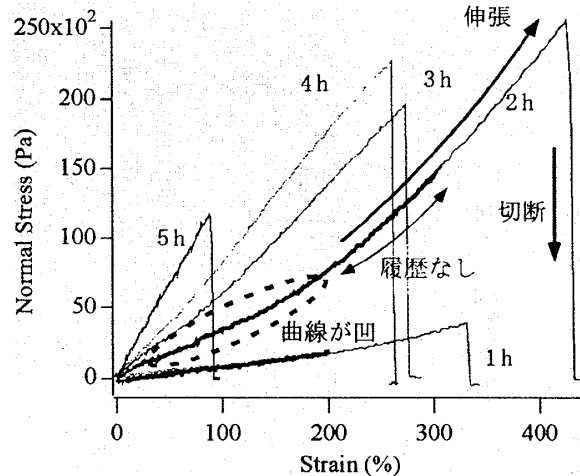


図2. トポロジカルゲルの一軸応力-伸張特性。図中の数値は架橋時間を示す。

トポロジカルゲルの一軸応力-伸張特性を測定したところ、物理ゲルや化学ゲルと大きく異なる特性曲線が得られた(図2)。横軸に伸長度、縦軸に応力をとると、一般に物理ゲルでは、下に凸の曲線を描くとともに、大きな履歴を示す。これは、伸張時に物理ゲルの内部で架橋の組替えが起こるためと考えられている。これに対し化学ゲルでは、通常の天然ゴムと同様に、低伸張領域ではアフィン変形に起因する上に凸の曲線、高伸張領域では高分子の伸び切り効果による下に凸のランジェバン関数的挙動を示し、一般に履歴が見られない。一方、トポロジカルゲルでは、履歴を全く示さず、しかも全伸長領域にわたって下に凸の曲線を描く。前者の特徴は物理ゲルと大きく異なりむしろ化学ゲルに近く、後者の特徴は化学ゲルとは大きく異なりむしろ物理ゲルに近い。すなわち、トポロジカルゲルが、従来の物理ゲル、化学ゲルのいずれとも異なる第3のゲルであることが、力学特性の上から明らかになった。トポロジカルゲルを引っ張ると、

まず架橋点のスライドが起こるため、低伸長領域では小さな応力で材料が良く伸びる。さらに伸長度が増して高分子両末端のストッパーなどの影響でスライドが阻害されると、高分子鎖の伸びきり効果のためランジェバン関数的な挙動が現れるものと考えている。つまり、トポロジカルゲルが化学ゲルと異なり、低伸長領域でアフィン変形を明確に示さない大きな理由として、この架橋点のスライドすなわち滑車効果が挙げられる。

このようなトポロジカルゲルと化学ゲルの大きな違いは、中性子小角散乱の測定結果により顕著に現れている。一般に化学ゲルの中性子小角散乱パターンを測定すると、伸長方向に平行なバタフライパターンを示すことが知られている(アブノーマルバタフライパターン)<sup>3)</sup>。これは、化学ゲルの不均一構造が、延伸によって延伸軸と垂直方向に顕著に現れたためであると考えられており、化学ゲルの凍結されたマイクロな不均一構造を反映する<sup>4)</sup> 実験結果として知られている。これに対し、トポロジカルゲルでは図3に示すように、延伸方向と平行な方向にバタフライパターンが現れることが明らかになった(ノーマルバタフライパターン)。ノーマルバタフライパターンは、通常の高分子フィルムを延伸したときに見られる散乱パターンであり、高分子鎖の配向を反映するものと考えられている。筆者の知る限り、架橋されたゲルでノーマルバタフライパターンが見られたのはこれが始めてである。しかも、散乱強度は延伸とともに減少した。これも、延伸とともに不均一構造がより顕著になる化学ゲルとは大きく異なるトポロジカルゲルの特徴になっている。トポロジカルゲルでは、滑車効果により不均一構造が解消し、延伸によって配向した高分子鎖の熱揺らぎが抑制されたためであると考えている。

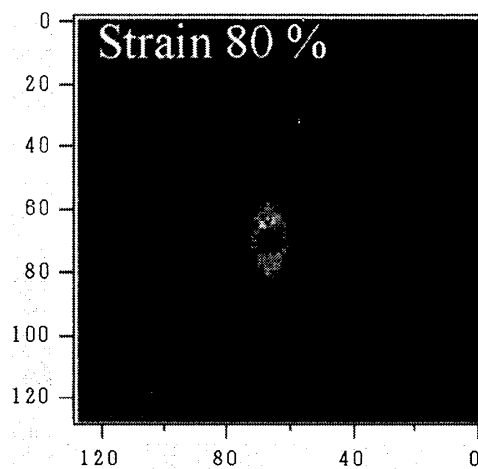


図3. トポロジカルゲルのノーマルバタフライパターン。延伸は水平方向。

#### 参考文献

- 1) 伊藤耕三、下村武史、奥村泰志、現代化学、**336**, 55 (2001); 日本物理学会誌、**57**, 321(2002).
- 2) Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, **13**(7), 485(2001).
- 3) E. J. Mendes, P. Lindner, M. Buzier, F. Boue, and J. Bastide, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1595 (1991).
- 4) A. Onuki, *Adv. Polym. Sci.* **109**, 63 (1993).