高分子材料の最近の進歩

2. ポリマーネットワーク系*

榊谷 信三* 浦山 健治** 瀧川 敏算***

Recent Progress in Polymer Materials

II : Polymer Network Systems

by

Shinzo KOHJIYA*, Kenji URAYAMA** and Toshikazu TAKIGAWA***

Key words : Polymer network, Polymer gel, Rubber elasticity, Swelling, Thermoplastic elastomer

1 はじめに

ポリマーネットワークは、高分子鎖の3次元網目構造体であり、その網目状の構造に起因してゴム弾性、膨潤特性などのユニークな物性を発現する。これらの物性の特異性を生かしてポリマーネットワーク系材料は古くから工業的に応用され、現在に至るまで高分子材料の中でも重要かつ独自の位置を占め続けている。例を挙げれば、古くから自動車タイヤなどに用いられ、兵庫県南部地震によって一般にも知られるようになった免震ゴムに代表される架橋ゴムや、最近の高吸水性材料などに使われている高分子ゲルもポリマーネットワークに属する。

ポリマーネットワーク系を材料として扱う場合のキーワードとしては、無数の高分子鎖が橋架け(架橋)された「3次元網目構造」、小さな力で可逆的な大変形が可能な「ゴム弾性」、外部溶媒を取り込んで大きな体積変化を示す「膨潤特性」が挙げられる。「3次元網目構造」はポリマーネットワーク系の必須条件であり、何らかの架橋構造を系へ導入することが必要と考えられてきた。最近、化学架橋構造の導入を要しないゴム弾性体(エラストマー)「熱可塑性エラストマー(TPE)」が注目を集めている。TPEは後述するように化学架橋を要しないために加工成形性に極めて優れ工業材料としての期待が増々大きくなっている。本稿の第2章ではこのTPEの概念および物性について紹介する。「ゴム弾性」および「膨潤特性」はポリマーネットワーク独自の物性であり、ポリマーネットワークが魅力的な材料たる由縁でもある。本稿の3章では、ゴム弾性の最近のトピックスとして、既存のエラストマーの破壊伸びをはるかに超える高伸長性を発現するシリコーンゲルを紹介する。また、4章では膨潤特性に関連した新しい話題として、変形(応力やひずみ)下および溶媒流れ場中に置かれたゲルの膨潤および力学

緩和の研究について述べる。最近、ゲルのアクチュエーター(一種のエネルギー変換システム)への応用が検討されているが、この場合ゲルは溶媒中で駆動されるため、この問題は学問的のみならず応用面でも重要である。

2 熱可塑性エラストマー

2・1 熱可塑性エラストマーの分子設計

熱可塑性エラストマー(TPE)とは「高温で可塑化されてプラスチックと同様に成形が可能で、常温あるいは使用温度ではゴム弾性体(エラストマー)の性質を示す高分子材料」と定義される。¹⁾TPEを分子設計するうえでのポイントは、高温で可塑化されなければならないので加硫ゴムのような共有結合による化学架橋構造を有してはならないことと、常温付近でエラストマーになるためには架橋に代る何らかの仕掛を導入する必要があること、である。これらの条件を満たすような構造の分子設計は、結論的に次のようになる。すなわち、TPEの分子はエントロピー弾性を発現させるためのゴム成分(ソフ

図1 熱可塑性エラストマー(ブロックコポリマー)におけるミクロ相分離構造の模式図

(a) ABA型ブロックコポリマー: SBSを例として示し、実線はポリスチレン(PS)、破線はポリブタジエン(PB)

(b) マルティブロックコポリマー: 破線で示した円はハードセグメントドメイン

† 原稿受理 平成11年10月14日 Received Oct. 14, 1999

* 正会員 京都大学化学研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄, Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Gokasho, Uji, 611-0011

** 京都大学化学研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄, Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Gokasho, Uji, 611-0011

*** 正会員 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Dept. of Mater. Chem., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

トセグメント)と、凝集してドメインと呼ばれる領域を形成しネットワーク構造の結節点となる拘束成分(ハードセグメント; 架橋点に代る仕掛)を持たなければならない。両成分はドメイン形成のためには非相溶でありながらも、ネットワーク形成のためには少なくともマクロに相分離してはならないことが必要とされる。従って、TPEとしてブロックコポリマーあるいはグラフトコポリマーが、分子設計上最も単純な対象となる。

代表的なTPEとして、トリブロックコポリマーであるポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン(SBS)およびポリウレタン(PU)のようなマルチブロックコポリマーのミクロ相分離構造を図1に模式的に示す。^{2), 3)}ここでドメインは可視光の波長(380-770nm)より小さく、コポリマー両成分の相分離はポリマー鎖の次元であり、ミクロ相分離と呼ばれる由縁になっている。このように、TPEの分子設計としては、ソフトセグメントにはゴムが、ハードセグメントにはプラスチックが用いられ、ドメインはプラスチックの性質によりガラスあるいは結晶が担う。ブロックコポリマーのミクロ相分離構造は、高分子集合体や超分子構造、ナノ構造の先駆けとなったもので、現在でも高分子科学の中心的課題として活発な研究が行われている。

2・2 TPEの特長

(1) 加硫の不要性 TPEにおいて化学架橋構造の導入が不要であることは、成形加工の技術の点で大きな意義を有している。すなわち、TPEの成形加工では架橋あるいは加硫の工程が不必要であるため、架橋ゴムと比較すると、加硫に必要な配合剤が必要でないことはもちろん、加工プロセスが著しく簡素化された。化学反応であるが故に成形加工プロセスの中で特別の重要性を有していた加硫工程が不要になったために、TPEは熱可塑性プラスチック用の機械による加工、中でも射出成形が極めて容易になった。

(2) ミクロ相分離構造に起因する自己補強効果 TPEが補強充てん剤なしでも、ミクロ相分離構造に起因する自己補強効果のために一定の弾性率や強度を示す。このため、TPEでは合成ゴムにとって必須であったカーボンブラックなどの補強性充てん剤の配合が不要となった。このことは加工プロセスを簡素化しただけでなく、カーボンが不要となったことから、白色その他の色物の作製を可能にした。

(3) ゴムとプラスチックの中間の物性 2)の作用の結果として、TPEは一般にプラスチックとゴムの間にある弾性率や強度のギャップを埋める材料になっている。例えば、両者の中間的な力学特性を有する数少ない材料に皮革があるが、人工皮革として成功したのはTPEである。ポリウレタンを用いたものであった。また、従来プラスチック(例えばポリ塩化ビニル)への大量の可塑剤あるいは軟化剤の配合によって対処されてきた分野でも、有毒な可塑剤の溶出や移行などのトラブルを解消する材料

としてTPEは極めて有効である。これら3つの特長はTPEの市場における伸びを支える基盤になっている。

(4) リサイクル性 TPEは共有結合による架橋構造をもたないので、成形品、バリ、スクラップなどの再利用が可能である。リサイクル可能というこの特長は、近年の地球的環境の危機を解決するために有効な性質であり、TPEの将来動向を考える上で重要な点であろう。

以上のような優れた特長の結果として、現在かなり多数のTPEが市場に現れ、生産量あるいは消費量も全体として拡大の一途をたどっている。

2・3 「動的架橋」によるTPEの新展開

上述したように多様な可能性のあるTPEであるが、勿論いくつか弱点はあり、その最大の問題点は架橋ゴムに比べて劣る耐熱性である。もともと成形加工上の理由で熱可塑性を付与したのであるから、耐熱性の向上と成形加工性の改善とは両立し得ないものといえる。理論的にはその通りであるが、現実には加工性を多少犠牲にしても耐熱性を向上させようとする試みが盛んに行われている。

耐熱性向上を含めてTPEの高性能化に用いられる手法は、①架橋、②ブレンド、ポリマーアロイ化、③フィラー、短繊維充てん、およびこれら3つの手法の組み合わせである。①と②を組み合わせるとTPEの世界で新たなブレイクスルーを成し遂げたのが「動的架橋」である。¹⁾動的架橋とは、「熔融状態にある熱可塑性プラスチックにゴムを混入し、架橋剤を加えて混練り条件下、ゴム成分の架橋反応を行う技術」である。図2に動的架橋体のモルフォロジーを示す。架橋ゴムが分散相で樹脂成分がマトリックス(連続相)になっており、熱可塑性である。

動的架橋の先駆的研究を行ったCoranら⁴⁾によるプラスチック成分にポリプロピレン(PP)を、ゴム成分にEPDMを用いた動的架橋体の研究例を紹介する。この複合体のヤング率を、組成に対してプロットすると図3のようになる。実測のヤング率は、広い組成範囲で加成性を仮定して計算された値より大きく、ポリマーアロイに分類できる複合体の生成を示している。

興味深いのは、動的架橋体が図2のように樹脂であるPPがマトリックスであるのに、エラストマーになることである。この問いに対しては、現在2つの回答がある。井上ら^{5, 6)}は2次元有限要素法による応力解析を行い、

図2 動的架橋体のモルフォロジー

図3 EPDM/PP 動的架橋体のヤング率の組成依存性
 ϕ_H はPPの体積分率

EPDM 粒子間のPPはかなりの大変形後も弾性を保っていて降伏していないことを示した。川端ら⁷⁾は連続相の樹脂部分はバネとして挙動するゴム粒子がばらばらにならぬように接着させる役割を担っているモデルを考案した。このモデルは、ゴム粒子は巨視的変形よりも大きく変形することを予測する。

2・4 TPEの今後の展望

メタロセン触媒系によるオレフィン重合に代表される新しい合成法の進展により、様々なセグメントの組み合わせが可能になり、新しいTPEの創製が今後も活発に行われるであろう。また、TPEは熱可塑性であることから、熔融混合によるブレンド法を用いることで様々な性質を生み出せる。特に、動的架橋体で用いられたリアクティブプロセッシングの技術によってさらに新しいTPEが開発されると思われる。

3 超高伸長性エラストマー

エラストマーの可逆的な高伸長性はゴム弾性の最も重要な性質であり、古くからゴム製品として工業的に利用されるとともに、その分子論的起源は多くの研究者の研究対象となってきた。可逆的な高伸長性の本質は、高分子網目構造とそれを形成する網目鎖のエントロピー弾性にある。種々のゴム架橋体の破断伸び λ_{max} （一軸伸長したとき破断が起こる点での伸びひずみであり、ここでは破断時の試料長と初期長の比として定義する）が報告されているが、その値は約10にとどまっている。⁸⁾ 後述するように、エラストマーの λ_{max} は網目構造のトポロジーと密接に関連しており、バルク（無溶媒）状態で架橋する限り λ_{max} は10程度の上限を持つことが説明される。最近、我々は低濃度溶液中で作製したポリジメチルシロキサン（PDMS）ゲルから溶媒を完全に除去（脱膨潤）することによって得られる脱膨潤ゲルの λ_{max} が30を超える高伸長性を有することを示した。脱膨潤時のゲルの大

きな体積変化のために、脱膨潤ゲルの網目鎖は高分子鎖の自然状態とされる random-coil よりも密なコンフォメーション（super-coil）を形成するために、脱膨潤ゲルは random-coil の網目鎖から成るバルク架橋ゲルとはかなり異なった物性を示すことが以前から理論的に予測されてきた。^{9)~12)} 高伸長性はそのユニークな物性の一つと考えられる。本稿では、脱膨潤ゲルの高伸長性と特異な応力の伸び依存性を紹介する。

3・1 超高伸長性の理論的背景^{12)~16)}

一般に材料の破壊現象は試料の欠陥、傷などが主因となって生じることが知られているが、ここでは問題を単純化するために、ゲルの破断は網目鎖が伸長によって伸び切ることによって起こり、架橋点は外部変形に対し比例変位（アフィン変形）すると仮定する。また、分子量が均一な一次高分子鎖を末端架橋することによって得られるゲル、すなわち化学架橋点間の分子量が均一で一次高分子鎖の分子量に等しいゲルを対象とする。

セグメント数 N の一本鎖の λ_{max} は、鎖の未変形時の両末端間距離 ($R_0 = bN^{1/2}$) を完全に伸び切った状態 ($R = bN$) にするのに必要な伸びであり、 $\lambda_{max} = N^{1/2}$ である。¹⁷⁾ ここで N および b は実在鎖を自由連結鎖に置き換えたときのセグメントの数および長さである。

セグメント数 N の高分子鎖を一次鎖として架橋体を作製する時、 N が大きくなれば架橋前に一次鎖同士の絡み合いが存在し、この絡み合いが架橋時に網目中にトラップされる (trapped entanglement)。trapped entanglement は、溶液、溶融体中の絡み合いと異なり、化学架橋点によるトポロジー的制限のために永久に緩和できないため、弾性的に有効な架橋点として平衡状態においても網目の弾性に寄与する。^{18)~20)} したがってこの場合、絡み合い点を化学架橋点と同等に取り扱った場合の架橋点間の網目鎖の長さ (N') を λ_{max} の計算に用いなければならない。 N' は高分子溶融体における絡み合い点間距離に相当するセグメント数 (N_e) に等しいと考えてよいので、その典型的な値 20 ~ 40 を用いると $\lambda_{max} = 4 \sim 6$ となる。バルク状態で架橋する限り、 N_e で決まる λ_{max} を大きく上回することはできず、通常のゴム架橋体の λ_{max} が 10 を大きく超えることが少ないのはこの制限による。

λ_{max} を向上させるには、 N_e を大きくする、すなわち絡み合いの数を減らすことが必要であり、低濃度溶液中での架橋がこの条件を満たす簡便な方法である。溶液中では N_e は濃度のほぼ -1 乗に比例し、^{18), 19)} 濃度の減少とともに増加する。脱膨潤ゲルは、低濃度溶液から作製されたゲルから溶媒を完全除去することによって得られる。脱膨潤時にゲルは溶媒を失い体積減少を起こすため、これに伴い網目鎖のコンフォメーションが密になり (super-coil)、網目鎖の両末端間距離が減少すると考えられる。網目鎖の両末端間距離は、脱膨潤時のアフィン変位を仮定すれば濃度の 1/3 乗に比例して減少する。従って、低濃度溶液から作製された脱膨潤ゲルは、網目中の絡み合

い数が少なく、未変形時の網目鎖の両末端間距離が短いという網目構造のトポロジー的特徴を有し、両者ともに伸長性の向上に有利に働く。上述の議論に従えば、ポリマーの体積分率 ϕ の溶液から作製された脱膨潤ゲルの $\lambda_{\max}$ は、

$$\lambda_{\max} = \frac{bN_e(\phi)}{bN_e(\phi)^{1/2}(\phi)^{1/3}} = N_e(1)^{1/2}\phi^{-5/6} \quad (1)$$

式 (1) によれば、数 % のポリマー濃度の溶液から調製した脱膨潤ゲルの $\lambda_{\max}$ は 100 に達する。

3・2 脱膨潤 PDMS ゲルの超高伸長性^{13)~16), 21)}

図 4 に $\phi = 0.1$ で作製した脱膨潤 PDMS ゲル、およびバルク架橋 PDMS ゲル ($\phi = 1$) の応力 (σ_e)—伸び (λ) 曲線を示す。応力は工学応力であり、図中の応力は各試料のヤング率で規格化されている。図から明らかなように、バルク架橋ゲルの $\lambda_{\max}$ が約 2 であるのに対し脱膨潤ゲルの $\lambda_{\max}$ は 31 に達しており、脱膨潤法が $\lambda_{\max}$ の向上に効果的であることがわかる。脱膨潤ゲルは大変形後に応力を解放すると変形前のサイズに完全に回復するため、この高伸長性は塑性によるものではない。この脱膨潤 PDMS ゲルの $\lambda_{\max} = 31$ は、過去のエラストマーの $\lambda_{\max}$ の報告値としては最高値と考えられている。¹⁶⁾ 図中に古典ゴム弾性論の予測 ($\sigma_e/E = (\lambda - \lambda^{-2})/3$) を示す。古典ゴム弾性論は絡み合い効果などの分子間相互作用を無視した random-coil から成る網目に対する予測であるが、脱膨潤ゲルの応力の伸び依存性はこの予測に比べると著しく弱いことがわかる。この弱い応力の伸び依存性は、高伸長性を示す脱膨潤ゲルに特徴的なものであり、脱膨潤時に形成される網目鎖の特異なコンフォメーション super-coil に起因するものと考えられる。この応力の伸び依存性の解析は次項で述べる。

3・3 脱膨潤ゲルの応力の伸び依存性^{21), 22)}

大変形下の一本鎖の応力の伸び依存性の問題は、Pincus による理論的取り扱いがある。^{10), 14), 23), 24)} この理論によれば、大変形下のフラクタル次元 D の一本鎖の σ_e の λ 依存性は

$$\sigma_e \sim \lambda^{1/(D-1)} \quad (2)$$

である。我々は、ゲルの応力は各網目鎖に働く応力の合

力に相当すると考え、式 (2) による実験データの解析を試みた。まず、 D が既知である random-coil ($D = 2$) から成るゲルの σ_e の λ 依存性を調べ、式 (2) の実験的検証を行いその妥当性を確認した。²¹⁾ 図 5 に $\phi = 0.15$, $\phi = 0.10$ で作製された脱膨潤 PDMS ゲルの規格化応力と $\lambda - \lambda^{-2}$ の両対数プロットを示す。応力は各試料の初期せん断弾性率 $G (= E/3)$ で規格化されている。 $\phi = 0.15$, $\phi = 0.10$ のプロットは良く一致し濃度依存性が見られないことから、図 5 に見られる応力の伸び依存性は super-coil の網目鎖から成る脱膨潤ゲルの典型的なものであると考えられる。 σ_e の λ 依存性は次の 3 領域に分けられる： $\sigma_e \sim (\lambda - \lambda^{-2})$ ($1 < \lambda < 1.6$) (領域 I)； $\sigma_e \sim \lambda^{0.46}$ ($1.6 < \lambda < 16$) (領域 II)； $\sigma_e \sim \lambda^{1.0}$ ($16 < \lambda < 31$) (領域 III) 領域 I は、古典ゴム弾性論の予測に従う小さな変形領域である。領域 II および III では、非常に広い λ の範囲で σ_e の λ 依存性が一定のべき乗則に従うことは興味深い。領域 II を super-coil を解きほぐす過程とみなし式 (2) を用いると $D = 3.2$ となり、super-coil が random-coil ($D = 2$) よりも空間的に密なコンフォメーションであることが示唆される。また、領域 III は式 (2) の $D = 2$ の場合に相当し、super-coil が解きほぐされた後は random-coil 型の力学応答になっていることがわかる。領域 II から III への σ_e の λ 依存性のクロスオーバー挙動は文献 12 で予測されているが、クロスオーバーが起こる λ 値 ($\lambda = 16$) はこの系に対する理論の予測 ($\lambda = 8$) よりもかなり大きい。

著しい高伸長性、特異な応力の伸び依存性だけでなく、脱膨潤ゲルは低温結晶化挙動にも異常が見られることが報告されている。²⁵⁾ 脱膨潤ゲルはその網目構造のユニークなトポロジー的特徴のために、ここで紹介した以外の物性においても特異性を示すと考えられ、収縮した網目鎖のコンフォメーション自体のキャラクタリゼーションも含めて、今後の研究が期待される。

4 変形下および流れ場中の高分子ゲルの膨潤

高分子ゲルは高分子網目が溶媒で膨潤したものであり、その力学特性は主に高分子網目の物性によって規定されている。もちろん、弾性率などには濃度依存性が見られるが、これらの場合には溶媒の存在がゲルの力学挙動に

図 4 脱膨潤 PDMS ゲル (実線) とバルク架橋 PDMS ゲル (太線) の規格化応力—伸び曲線

図 5 脱膨潤 PDMS ゲル (黒丸: $\phi = 0.1$; 白丸: $\phi = 0.15$) の規格化応力 vs. $\lambda - \lambda^{-2}$ の両対数プロット

本質的な影響を与えていることはない。一方、溶媒の存在が力学物性に本質的な影響を与える場合がある。これは高分子ゲルの力学物性を溶媒中で調べる場合に見られ、変形（あるいは力）の印加により高分子網目と溶媒との間の熱力学的な相互作用の強さが変化するために起こる。高分子ゲルでこのような現象が見られるためには、ゲル中で力を支えるストランドが単一（あるいは、数本程度なら高分子鎖の集合体でもよいかもしれないが）の高分子鎖であることが必要であり、ストランドが多数の分子の集合体である場合（例えば、医用分野で使われているコラーゲンゲルなど）では現れないと考えられている。以下では外部溶媒の存在が高分子ゲルの力学物性にどのような影響を与えるかに幾つかの例を示しながら解説する。

4・1 変形下にあるゲルの膨潤^{26)~29)}

溶媒中にある高分子ゲルに変形を加えると、系の自由エネルギー (F) は、

$$F = F_0 + \int \mathbf{f} \cdot d\mathbf{r} \quad (3)$$

となる。ここで、 F_0 は未変形状態のゲルの自由エネルギー、 $\mathbf{f}$ および $d\mathbf{r}$ は各々ゲルにかかっている力と微小変位である。右辺の第2項は系に加えられた仕事に対応する。変形の印加でゲルの自由エネルギーが変化すると、ゲルは体積 (V)、正確にはゲル中にある溶媒分子の数 (N_s)、を変化させて変形下での安定状態に移る。この変形下でのゲルの平衡状態は、 F を V の関数とみなすと $\partial F / \partial V = 0$ で決まることになる。ここで、 $-\partial F / \partial V$ は浸透圧（膨潤圧）に対応する物理量である。簡単のため、以下では変形を一軸伸長変形とする。変形下でのゲルの膨潤の指標となる平衡ポアソン比 (μ_∞) は、 $\varepsilon_{//}$ と $\varepsilon_{\perp}$ (を各々伸長方向およびそれに垂直な方向のひずみとすると、

$$\mu_\infty = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{//}} \quad (4)$$

で与えられ、変形印加後のゲルの体積 V は変形前の体積を V_0 とすると、

$$V = V_0(1 + \varepsilon_{//} + 2\varepsilon_{\perp}) \quad (5)$$

となる。式 (4) は、通常の物質定数としてのポアソン比 (μ_0) と全く同じ定義式であるが、 $\varepsilon_{//}$ を印加した後の $\varepsilon_{\perp}$ は平衡条件、すなわち $\partial F / \partial V = 0$ から決まることになる。 F (つまり F_0) に Flory 型の表式を用いて μ_∞ を計算すると、 $\mu_\infty = 1/6$ となることが示される。²⁶⁾ もちろん、この値は用いる自由エネルギーの表式に依存する。例えば、別の自由エネルギーの表式を用いた計算では、 $1/4$ となることが示されている。²⁹⁾ しかしながら、どのような表式を用いても μ_∞ の値は $1/2$ よりもかなり小さくなるようである。ゴムの μ_0 の値が $1/2$ に近いことはよく知られている。高分子ゲルでも、物質定数としてのポアソン比 μ_0 は $1/2$ に近いことが報告されている。^{30), 31)} このことは、高分子ゲルに伸長変形を印加した場合のゲルの体積は印加直後では印加前の体積と変わらないものの、時間の経過と共に増加（膨潤）し、やがて一定になることを示している。この膨潤の駆動力は、先に述べたように変形印加によるゲルの自由エネルギー変化であり、これに

よりゲルの外部にある溶媒分子が溶媒相とゲル相の界面を通してゲル内に移動しゲル中の高分子濃度（ゲルの膨潤度）が変化する。変形下での新しい平衡状態が実現されるまでこの膨潤度の変化は続く。また、この変化は溶媒分子の移動を伴うため、変化に要する時間（緩和時間）がゲルの大きさに依存する。大きいゲルほど緩和に要する時間が長くなる。実際に、溶媒中で未変形状態で平衡状態にある高分子ゲルをある長さまで伸長しその長さを保持した場合、ゲルはゆっくりと膨潤することが実験により確かめられている。実験で求められた μ_∞ の値は $1/6 \sim 1/3$ の範囲にあるようである。^{28), 32)}

4・2 ゲルの膨潤のキネティクス^{26), 27)}

ゲルの膨潤のキネティクスを定量的に取り扱うためには、ゲル中の微小体積要素に関する構成方程式や運動方程式が必要となる。以下では、自由膨潤だけでなく後に述べる応力緩和なども取り扱えるよう外部から力がかかっている状態でのゲルの膨潤を考える。簡単のため、微小変形の場合のみを取り扱う。この場合、膨潤過程でのゲル中の体積要素にかかっている全応力 ($\mathbf{s}_{tot}$) は、

$$\mathbf{s}_{tot} = \mathbf{s}_{os} + \mathbf{s} \quad (6)$$

であり、全ひずみ ($\mathbf{u}_{tot}$) は

$$\mathbf{u}_{tot} = \mathbf{u}_{os} + \mathbf{u} \quad (7)$$

である。ここで、 $\mathbf{s}_{os}$ と $\mathbf{s}$ は各々、膨潤応力と外力からの応力への寄与（外部応力）である。この要素にかかっている膨潤圧は $-Tr \mathbf{s}_{os} / 3$ で与えられる。また、 $\mathbf{u}_{os}$ と $\mathbf{u}$ はそれぞれ膨潤ひずみと外部ひずみであり、 $\mathbf{u}_{os}$ は $\mathbf{u}_{os}$ の平衡値である。膨潤応力 $\mathbf{s}_{os}$ は、

$$\mathbf{s}_{os} = 2G \left(\mathbf{u}_{os} - \frac{1}{3} (Tr \mathbf{u}_{os}) \mathbf{I} \right) + K_{os} Tr(\mathbf{u}_{os} - \mathbf{u}_x) \mathbf{I} \quad (8)$$

で与えられ、 $\mathbf{s}$ は $\mu_0 = 1/2$ のときは

$$\mathbf{s} = 2G \mathbf{u} - p \mathbf{I} \quad (9a)$$

$\mu_0 \neq 1/2$ のときは、

$$\mathbf{s} = 2G \mathbf{u} + \left(K - \frac{2}{3} G \right) (Tr \mathbf{u}) \mathbf{I} \quad (9b)$$

で与えられる。ここで、 G は剛性率、 K は体積弾性率である。また、 p は境界条件から決まる定数であり、 K_{os} は浸透圧（膨潤圧）に関係した体積弾性率である。要素の体積の時間 (t) 発展は慣性項を無視すると以下のようになる。

$$f \frac{\partial \mathbf{r}_{os}}{\partial t} = \text{div} \mathbf{s}_{os} \quad (10)$$

ここで $\mathbf{r}_{os}$ は膨潤変形に対する変形ベクトルであり、 f は高分子網目と溶媒との間の摩擦係数である。

任意の形状のゲルの変形下での膨潤挙動は適当な条件下で式 (10) を解けば計算で推定できることになる。しかしながら、式 (10) の解析解が得られるのは、球や円筒など単純な形状のゲルに限られる。

4・3 ゲルの応力緩和^{26), 27)}

溶媒中にある高分子ゲルに変形を加えた後、その状態を保持していると、応力が時間と共に減少する応力緩和が観測される。応力緩和はゲルに空気中で変形を加えた場合にももちろん見られるが、溶媒中での実験では先に

述べた変形下でのゲルの膨潤に起因する応力緩和が見られる。ここでは、変形下でのゲルの膨潤による応力緩和について述べる。

一軸伸長変形下での伸長応力(外部応力; σ は、加えたひずみ(外部ひずみ; $\epsilon_{//}$) が小さいときには、 μ をポアソン比とすると、

$$\sigma = 2(1+\mu)G\epsilon_{//} \quad (11)$$

となる。先に述べたように、物質定数としてのポアソン比は高分子ゲルの場合もゴムと同様に 1/2 に近い値を示すので、変形印加直後では、 $\mu = \mu_0 \neq 1/2$ である。 $\mu_0 = 1/2$ とすると変形直後の応力(すなわち、外部応力の初期の値; σ_0) は $\sigma_0 = 3G\epsilon_{//}$ となる。一方、十分時間が経過し変形下で平衡状態にあるゲルのポアソン比は μ_∞ であり、先に示した平衡ポアソン比の値、 $\mu_\infty = 1/6$ を用いると、十分時間が経過したときの外部応力(平衡応力; σ_∞) は $\sigma_\infty = (7/3)G\epsilon_{//}$ となる。つまり、平衡応力(σ_∞) は初期応力(σ_0) の 7/9 となり、応力が時間と共に減少することがわかる。この応力の時間変化の詳細はここでは述べないが、これを定性的に理解するためには、外部応力と外部ひずみに関する以下の対応関係に着目すればよい。

$$\sigma \leftrightarrow \mathbf{s}, \epsilon \leftrightarrow \mathbf{u}$$

これらの関係の中での左側の量はゲル全体に関する量(σ ; 応力テンソル; ϵ ; ひずみテンソル)であり、右側の量は先に述べたようにゲル中の微小要素に関する量である。ゲル全体に関する全応力(σ_{tot})、全ひずみ(ϵ_{tot})、膨潤応力(σ_{os}) および膨潤ひずみ(ϵ_{os}) についても同様の対応関係が存在する。応力緩和の実験では、伸長方向の全ひずみ(ϵ_{tot}) を一定に保つ。例えば、非圧縮性のゲルでは、ゲル全体にかかる外部応力(テンソル) σ は、 $\mathbf{s}$ との類似性(式(9a)) からわかるように、外部ひずみ $\epsilon (= (\epsilon_{tot} - \epsilon_{os}))$ の関数となることがわかるであろう。一定のひずみを加えた後、その状態にゲルを保持していると、 ϵ_{tot} は時間が経過しても変化しないが伸長方向の膨潤ひずみ ϵ_{os} は膨潤により時間と共に変化する。この ϵ_{os} の時間変化が応力緩和として現れるのである。ポリアクリルアミドゲルでこのような応力緩和が見られることが知られている。

4・4 流れ場中にある高分子ゲルの膨潤³³⁾

ゲルを膜として用いる場合のように、ゲル中の溶媒が流動するとゲルは膨潤する。この場合、ゲルの体積(膨潤度)の時間変化は流れ場中の溶媒圧分布の時間変化で決まることになる。このため、膨潤度が一定になるのに要する時間とゲル膜を透過する溶媒流量が定常になるのに要する時間とはほぼ等しくなる。また、定常状態での膨潤度は圧力差と浸透圧に関する体積弾性率(K_{os}) だけで決まり、摩擦係数には依存しない。これらのことは以下の簡単なモデルで説明することができる。

高分子網目と溶媒は非圧縮性と仮定し、連続体近似を用いる。溶媒の流れ方向を x 方向とするとゲル中の微小要素に対し、

$$\frac{\partial Tru_{os}}{\partial t} + \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad (12)$$

という保存則が成り立つ。ここで、 u_{os} は先と同じ膨潤ひずみテンソルであり、 v は溶媒の速さである。ゲル中の溶媒の流れを Darcy 流れとみなすと以下の関係が得られる。

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -fv \quad (13)$$

ここで、 p は溶媒の圧力、 f は先に定義した高分子網目と溶媒との間の摩擦係数である。この係数 f は溶媒の粘度(η) と透過係数(Darcy 定数; P) を用いると $f = \eta/P$ となることが知られている。高分子網目(ゲル)は溶媒の圧力により膨潤する。膨潤が等方的に起こると仮定すると、高分子網目(ゲル)の膨潤の程度は

$$Tru_{os} = \frac{p}{K_{os}} \quad (14)$$

で決まると考えられる。式(12)~(14)より、 $p = p(x, t)$ の時間発展は、

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (15)$$

で決まることになる。ここで D_f は $D_f = K_{os}/f$ である。ゲル全体の膨潤度(体積)やゲル表面から流出する溶媒の量などは $p(x, t)$ から計算することができる。ポリビニルアルコールゲルは溶媒の流れにより膨潤する。その詳細が上のモデルに基づき解析されている。

参 考 文 献

- 1) 大柳 康, 鞠谷信三, “熱可塑性エラストマーの新展開”(1993) 工業調査会。
- 2) 池田裕子, 鞠谷信三, 日本ゴム協会誌, **62**, 357 (1989)。
- 3) 鞠谷信三, 材料, **39**, 1173 (1990)。
- 4) A. Y. Coran, R. Patel, Rubber Chem. Technol., **53**, 141 (1980)。
- 5) 菊池 裕, 岡田哲雄, 井上 隆, 日本ゴム協会誌, **64**, 540 (1991)。
- 6) Y. Kikuchi, T. Fukui, T. Okada and T. Inoue, Polym. Eng. Sci., **31**, 1029 (1991)。
- 7) S. Kawabata, S. Kitawaki, H. Arisawa, Y. Yamashita and X. Guo, J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp., **50**, 245 (1992)。
- 8) 小谷悌三, 川島正昭, 鈴木 進, 日ゴム協誌, **12**, 1030 (1969)。
- 9) W. W. Graessley, Adv. Polym. Sci., **16**, 1 (1974)。
- 10) P.-G. de Gennes, “Scaling Concepts in Polymer Physics”(1979) Cornell Univ. Press。
- 11) G. Heinrich, E. Straube and G. Helmis, Adv. Polym. Sci., **85**, 33 (1988)。
- 12) S. P. Obukhov, M. Rubinstein and R. H. Colby, Macromolecules, **27**, 3191 (1994)。
- 13) 浦山健治, 池田裕子, 鞠谷信三, 日ゴム協誌, **68**, 815 (1995)。
- 14) K. Urayama and S. Kohjiya, Polymer, **38**, 955 (1997)。

- 15) S. Kohjiya, K. Urayama and Y. Ikeda, *Kaut. Gummi. Kunst.*, **50**, 868 (1997).
- 16) 浦山健治, 高分子, **47**, 572 (1998).
- 17) W. Kuhn, *J. Polym. Sci.*, **1**, 380 (1946).
- 18) K. Urayama and S. Kohjiya, *J. Chem. Phys.*, **104**, 3352 (1996).
- 19) K. Urayama, T. Kawamura and S. Kohjiya, *J. Chem. Phys.*, **105**, 4833 (1996).
- 20) T. Kawamura, K. Urayama and S. Kohjiya, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **25**, 195 (1997).
- 21) K. Urayama and S. Kohjiya, *Eur. Phys. J. B*, **2**, 75 (1998).
- 22) K. Urayama, K. Yokoyama and S. Kohjiya, "The Wiley Polymer Networks Group Review Series", Vol. 2, B. T. Stokke & A. Elgsaeter, Eds., p.485 (1999) John Wiley & Sons.
- 23) P. Pincus, *Macromolecules*, **9**, 386 (1976).
- 24) S. J. Daoudi, *J. Phys. France*, **38**, 1301 (1977).
- 25) K. Urayama, K. Yokoyama and S. Kohjiya, *Polymer*, **41**, 3273 (2000).
- 26) T. Takigawa, K. Urayama, Y. Morino and T. Masuda, *Polym. J.*, **25**, 929 (1993).
- 27) T. Takigawa, K. Urayama and T. Masuda, *Polymer Gels & Networks*, **2**, 59 (1994).
- 28) T. Takigawa, Y. Morino, K. Urayama and T. Masuda, *Polym. J.*, **28**, 1012 (1996).
- 29) 例えば, 土井正男, "大学院物性物理 3" (1996) 講談社.
- 30) T. Takigawa, Y. Morino, K. Urayama and T. Masuda, *Polymer Gels & Networks*, **4**, 1 (1996).
- 31) K. Urayama, T. Takigawa and T. Masuda, *Macromolecules*, **26**, 3092 (1993).
- 32) E. Geissler, A. M. Hecht and F. Horkay, M. Zrinyi, *Macromolecules*, **21**, 2594 (1988).
- 33) T. Takigawa, K. Uchida, K. Takahashi and T. Masuda, *J. Chem. Phys.*, **101**, 2295 (1999).