Award Lecture Article

Studies on Mechanical and Physicochemical Properties of Polymer Gels

Kenji URAYAMA

*Department of Materials Chemistry, Kyoto University
Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan*

The three topics in our study are reviewed in the present paper: (1) molecular understandings of rubber elasticity of end-linked polymer networks and the dynamics of trapped guest chains; (2) elastomers with remarkable extensibility or high damping insensitive to both frequency and temperature via topology control of polymer networks; (3) phase transition in polymer network systems such as sol-gel transition and volume phase transition driven by nematic-isotropic transition. On the basis of the biaxial elongation data of end-linked polydimethylsiloxane (PDMS) networks, the form of the strain energy density function is evaluated, and the five entanglement models of rubber elasticity are unambiguously assessed. It is shown that the dynamics of linear guest chains trapped in crosslinked networks obey the reptation concept. A dramatic slowing down of the reptation is observed in the host network whose mesh size is smaller than the entanglement spacing. The deswollen networks, prepared by end-linking long precursors in the diluted state and removing the solvent, exhibit a marked extensibility over 3000% as well as a very weak strain dependence of stress. These features stem from a small amount of trapped entanglement and a compact conformation of network chains. The damping of irregular networks containing many pendant chains increases with the amount of pendant chains. The damping is very weak dependent of temperature and frequency as a result of a slow viscoelastic relaxation of irregular network structures. The nematic networks swollen in nematic or isotropic solvents undergo a phase transition between the swollen isotropic and shrunken nematic states.

Key Words: Rubber elasticity / Biaxial elongation / Reptation / Damping / Volume phase transition

高分子ゲルの力学的および物理化学的性質に関する研究

浦山 健治

(原稿受理：2005年9月5日)

1. はじめに

高分子ゲルは三次元網目構造に起因するユニークな物性を示すソフトマテリアルである。ゲルの構造と物性は、広範な応用の可能性も含めて盛んに研究されてきた。しかし、これまでの研究では網目構造が十分にキャラクタライズされていなかったため、ゲルの物性の分子論的解釈に不明な点が多く残されていた。著者は、末端架橋法を用いることにより、網目鎖長および架橋点の分岐度が制御されたゲルを合成し、その力学物性の分子論的解析とともに、機能性エラストマーの分子設計を行ってきた。また、ゾルーゲル転移、および液晶相転移を駆動力とした体積相転移などのゲルの相転移現象に関する研究を進めてきた。今回の奨励賞の受賞対象となった研究は以下の通りである。

(1) 末端架橋ゲルを用いたゴム弾性およびゲスト鎖のダイナミクスの分子論的研究。

(2) 網目のトポロジー制御による高伸長性および高ダンピングゲルの創製。

(3) ゲルの相転移現象に関する研究。

本稿では、(1)と(2)について詳しく説明し、(3)については概要を紹介する程度にとどめる。

2. 末端架橋法によるゲルの作製

ゴムの加硫や反応性モノマーの重合に代表される一般的な架橋法では、架橋点は系にランダムに生成し網目鎖長（化学架橋点間の鎖長）には広い分布が生じる。また、平均網目鎖長や架橋点密度などの網目構造パラメータを反応条件のみから精度良く評価できない。架橋剤の仕込み濃度からこれらの構造パラメータを概算することがあるが、この概算は架橋反応が100%進行すること（現実には不可能であろう）を前提としている。網目構造パラメータは架橋反応のわずかな不完全性にも非常に大きく影響をうけるため¹⁻³⁾、物性の分子論的解釈を目的とした研究にはこのような概算値は不適当である。

末端架橋法は、既知の分子量のプレカーサ鎖の両末端を多

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻
京都市西京区京都大学桂（〒615-8510）
Phone: +81-75-383-2454
Fax: +81-75-383-2458
E-mail: urayama@rheogate.polym.kyoto-u.ac.jp

官能性架橋剤と反応させる方法である。化学架橋点間分子量(M_c)はプレカーサ鎖の分子量(M_p)によって制御でき、反応の不完全性を考慮した構造パラメータの値を未反応物の量から評価できるため、末端架橋系はモデル網目系といわれる。^{1,3)} 著者らは両末端にビニル基をもつポリジメチルシロキサン(PDMS)をプレカーサ鎖として用い、Si-H基をもつ3もしくは4官能性低分子架橋剤とのヒドロシリル化反応によりPDMSゲルを作製した。

3. 末端架橋ゲルを用いたゴム弾性およびゲスト鎖のダイナミクスの分子論的研究

3.1 二軸伸長測定によるゴム弾性の解析⁴⁻⁸⁾

小さな力で可逆的な大変形を示すゲル(エラストマー)のゴム弾性は他の材料には見られない物性であり、高分子網目構造に由来する代表的な特性である。エラストマーの応力-ひずみ挙動を支配する弾性自由エネルギー W (ひずみエネルギー密度関数とも呼ばれる)の理解は、ゴム弾性の研究の重要課題のひとつである。 W の関数形が既知であれば任意の変形の力学応答を知ることができる。複雑な変形下のゴムの力学応答を知るために有限要素法のシミュレーションが盛んに行われているが、その精度は用いる W 関数の信頼性次第といっても過言ではない。このため、 W 関数の研究は学問的な観点からだけではなく、工業的応用の立場からも非常に重要である。

W 関数は未知であるので、実際の応力-ひずみ関係を記述する W 関数を現象論的に推定する、もしくは網目のエントロピー弾性の分子論的考察から W 関数を導出する、という二つの立場がある。 W 関数はこの両面から精力的に研究されてきたが、その理解は未だに不十分なままである。これまでの W の実験的研究の主な問題点として、(i)限られた変形様式(一軸伸長・圧縮試験)のデータに頼った解析、(ii)試料の網目構造の不完全なキャラクタリゼーション、が挙げられる。(i)は以前から指摘されているにもかかわらず^{9,10)}、軽視されてきた問題である。一軸伸長や圧縮変形は簡便な測定であるが、Fig. 1に示すようにエラストマーが可能な変形のほんの一部にすぎない。一軸変形のデータのみから W 関数の理論を検証したり関数形を推定する試みは、「森の一部だけを見て森全体の様子を把握しようとする」ようなもので方法論自体に無理があり、誤った結論を導く可能性が極めて高い。実際、一軸変形に限定すれば検証が甘くなるため、ほとんどの理論が実験データを(みかけ上)よく記述できてしまい、様々なゴム弾性分子論が乱立する原因になっている。また、一軸変形データのみから W を現象論的に推定する試みがあるが(有名な例としてMooney-Rivlinプロット)、推定された W が予測する二軸変形挙動は実際の挙動とかけ離れており^{8,10,11)}、その手法に問題があるのは明らかである。(ii)は、分子論から導かれた W の検証において特に重要である。前項で述べたように、一般的な架橋法では、架橋点は系にランダムに分布し網目鎖長に広い分布が生じるだけでなく、平均網目鎖長や架橋点密度の信頼できる値を物性測定とは独立に求めることはできない。ランダム架橋された試料の応力-ひずみデータを用いて理論を検証する際は、これらの構造パラメータをフィッティングパラメータとして用いる場合もあり、導かれる結論は極めて曖昧になってしまう。

著者らは上記の(i)と(ii)の問題を考慮し、末端架橋法によって網目構造がキャラクタライズされたゲル試料を作製し、広いひずみ域の応力-ひずみデータを得るために一軸変形だけでなく二軸伸長測定を行った。用いたプレカーサPDMS鎖の分子量($M_w = 8.95 \times 10^4$)は絡み合い点間分子量($M_e = 8.1 \times 10^3$)より十分に大きく、化学架橋点よりも網目中にトラップされた絡み合い(trapped entanglement)の方が数的に支配的な網目が形成される。trapped entanglementは、未架橋高分子メルト中などの絡み合いとは異なり、架橋点が存在するために永久に緩和できず平衡状態でも網目の弾性に寄与する。^{12,13)} 各分子論の大きな違いはtrapped entanglementのゴム弾性への寄与のモデル化にあるので、理論の優劣をより明確にするためにはこのような試料が適している。

Fig. 1に示すように様々な λ_1 と λ_2 の組み合わせで二軸伸長変形を行うと、非圧縮性のエラストマーの可能なひずみ域を全てカバーすることができる。二軸伸張測定はBISS-0404(岩本製作所)を用い、一定温度40 °Cで行った。pre-conditioningとして、予備実験で求めた最大伸張比($\lambda_{\max}$)まで試料を等二軸伸張した後、自然長まで戻す操作を数回繰り返した。このpre-conditioningの後、 $\lambda_{\max}$ まで等二軸伸張し、 $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_{\max}$ においてひずみを保持し、力の時間変化がほぼ無視できる30分後の擬平衡応力 σ_1 と σ_2 を測定した。 λ_1 と λ_2 を逐次減少させ、 σ_1 , σ_2 を λ_1 , λ_2 の関数として測定した。また、二軸伸張測定と同一の試料を用いて一軸伸張および圧縮測定を行った。

Fig. 1. (a) Schematics for biaxial stretching of elastomers. λ_i and σ_i denote the principal ratio and stress along i -axis, respectively. (b) The relations of I_1 and I_2 for equi-biaxial (uniaxial compression), strip-biaxial and uniaxial stretching for incompressible materials ($\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$). The hatched area stands for the physically accessible region of incompressible materials.

Fig. 2に網目濃度が70 wt%のゲルの各変形下の擬平衡工学応力(σ)と軸比(λ)の関係を示す。添字1は伸びが大きい方の主軸方向を表す。図中の□, △は等二軸伸張($\lambda_1 = \lambda_2$)および一軸伸張($\lambda_2 = \lambda_1^{-1/2}$)のデータを示す。 $\lambda_2 = 1$ の伸長変形は純ずり(一軸拘束二軸)変形に相当する。

得られた応力-ひずみデータをもとに W の関数形をRivlin-Saunders(R-S)法¹⁴⁾によって推定した。一般的に, W は変形テンソルの不変量 I_1, I_2 の関数として表される。

$$W = W(I_1, I_2) \quad (1)$$

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (2a)$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \quad (2b)$$

ここで第3不変量 $I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2$ は、系が非圧縮性($\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$)ならば変形によらず定数1であり W の変数として含めない。この試料のポアソン比は 0.5002 ± 0.0005 であり⁴⁾、非圧縮性とみなせる。二軸伸張下の応力-伸び関係は、 W の I_1, I_2 に関する偏微分 $\partial W / \partial I_1, \partial W / \partial I_2$ と次のような関係がある。

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = \frac{1}{2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left[\frac{\lambda_1^3 \sigma_1}{\lambda_1^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^2} - \frac{\lambda_2^3 \sigma_2}{\lambda_2^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^2} \right] \quad (3a)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = \frac{-1}{2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left[\frac{\lambda_1 \sigma_1}{\lambda_1^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^2} - \frac{\lambda_2 \sigma_2}{\lambda_2^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^2} \right] \quad (3b)$$

R-S法は、式(2)と(3)を用いて($\lambda_1, \lambda_2, \sigma_1, \sigma_2$)の実験データを($I_1, I_2, \partial W / \partial I_1, \partial W / \partial I_2$)に変換し、 $\partial W / \partial I_1, \partial W / \partial I_2$ を I_1, I_2 の関数として求め、これを積分して W を得る手法である。

Fig. 2のデータから求めた $\partial W / \partial I_1$ と $\partial W / \partial I_2$ の(I_1-3), (I_2-3)に対する3次元プロットをFig. 3に示す。未変形状態で $I_1 = I_2 = 3$ であることを考慮し、(I_1-3)および(I_2-3)を変数としている。ひずみが小さい領域を除けば、各偏微分量のデータ点はそれぞれある平面上にあり、各偏微分量の(I_1-3)および(I_2-3)に対する依存性は線形であることがわかる。これを満たす $W(I_1, I_2)$ として以下の式が求められる。

$$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{11}(I_1 - 3)(I_2 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2 + C_{02}(I_2 - 3)^2 \quad (4)$$

各係数は、各平面の勾配と切片から一意的に決めることができる。この W から計算された応力-伸び関係 (Fig. 2の実線)は、二軸伸張データだけでなく、 W の推定に用いていない(式(3)が不定形になる)等二軸伸張、一軸伸張および一軸圧縮のデータとも良く一致しており、式(4)の妥当性を確認できる。網目作製濃度すなわち網目中の絡み合い量を変化させたPDMSゲルについても同様の検討を行った。⁹⁾式(4)の各係数は高次項になるほど濃度依存性が大きく、低濃度では高次項の寄与は急激に減少した。このことから、 W の高次のひずみ項は網目鎖間の絡み合いに由来することが示唆される。

ゴム弾性はエントロピー由来であるから、原理的には変形に伴う構成高分子鎖の形態数の変化を計算すれば、 W を求め

ることができる。ガウス鎖から成る網目の W は、網目鎖間の相互作用を無視した場合、

$$W = CT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = CT(I_1 - 3) \quad (5)$$

と導かれる(古典ゴム弾性論)。⁹⁾ここで C, T は架橋密度に関連した定数および絶対温度である。エラストマーの応力は、同じくエントロピー由来である気体の圧力に例えられるが、

Fig. 2. Quasi-equilibrium stresses (a) σ_1 and (b) σ_2 of an end-linked PDMS network under uniaxial and biaxial stretching as a function of λ_2 . The rectangular and triangular symbols represent the data for equi-biaxial and uniaxial stretching, respectively. The solid lines stand for the stress-elongation curves calculated from Eq. (4).

Fig. 3. Derivatives $\partial W / \partial I_1$ and $\partial W / \partial I_2$ as a function of (I_1-3) and (I_2-3) for the data in Fig. 2.

それに習えば古典ゴム弾性論は理想気体に相当する理想ゴムというべき系を対象としている。古典論では式(5)より $\partial W/\partial l_1 = C$ (定数), $\partial W/\partial l_2 = 0$ となるが, 以前から知られているように (Fig. 3参照) 実在のゴムの挙動とは一致しない。この不一致の主因は, 実在系に多数存在する **trapped entanglement** による分子間相互作用や大変形時の網目鎖の伸びきり効果 (非ガウス鎖効果) を古典論が考慮していないことにある。近年のゴム弾性分子論は, これらの効果のモデル化に主眼を置いている。これまでの理論の検証の多くは適当なゴムの一軸変形の応力-ひずみデータを用いているが, 前述の理由でどの理論もある程度フィッティングできてしまうので, 理論の優劣を見分けることは難しい。著者らは, Fig. 1の末端架橋PDMSゲルの一軸および二軸変形データと反応から決定した網目構造パラメータを用いて, 代表的な5種の分子論¹⁵⁻¹⁹⁾の予測との比較を行った。⁵⁾ 各理論の検証結果はここでは網羅できないので, 実験結果を最もよく再現した **slip-link model**¹⁷⁾ のフィッティングの結果を Fig. 4に示す。 **slip-link model** はパラメータとして **trapped entanglement** をモデル化した **slip-link** の可動度 η と網目鎖の極限伸びの逆数 α を含む。 η および α は網目構造パラメータと次式のような関係がある。²⁰⁾

$$\eta \approx M_e / M_c \quad (6a)$$

$$\alpha \approx N_j^{-1/2} \quad (6b)$$

Fig. 4. Comparisons of the biaxial deformation data in Fig. 2 with the prediction of the slip-link model. The inset shows the comparison for the data of uniaxial compression.

M_e , N_j はそれぞれ化学架橋点間の分子量, 弾性的に有効な架橋点 (化学架橋点と **trapped entanglement** を区別しない) 間の Kuhn segment 数である。式(6)と網目構造パラメータの値から求められる η と α の理論値は $\eta(\text{theory}) = 0.130$ および $\alpha(\text{theory}) = 0.161$ であるのに対し, 応力-ひずみデータのフィッティングから求めた値は $\eta = 0.120$ および $\alpha = 0.160$ であり, 両者の一致は良好である。このように, **slip-link model** は広いひずみ域の応力-ひずみ挙動をよく記述し, フィッティングに用いたモデルパラメータ値もそれとは独立に網目構造から求めた値とよく一致している。また, **trapped entanglement** の量が異なる PDMS ゲルの二軸変形データについても, **slip-link model** の予測は良い一致を示した。⁷⁾

3.2 ゲスト鎖の粘弾性緩和の研究²¹⁾

メッシュサイズ (M_x) が制御できる末端架橋ゲルの特徴を利用し, 網目にトラップされた線状ゲスト鎖の粘弾性緩和を M_x およびゲスト鎖の分子量 (M_g) を変数として調べた。固定された網目マトリックス中の高分子鎖の運動は, **tube model** (**reptation model**)²²⁾ の原点でもある。過去にもゲスト鎖を含んだ架橋ゴムの粘弾性の研究例はあるが²³⁻²⁶⁾, ゴムマトリックスとゲスト鎖の化学種が異なっていたり, ランダム架橋されたホスト網目の M_x に広い分布があることなどが実験結果の解釈を複雑にしていた。本研究では, $M_e (= 8.1 \times 10^3)$ よりも十分に大きいあるいは小さい分子量 ($M_n = 8.40 \times 10^4$ あるいは 4.55×10^3) のプレカーサ PDMS 鎖を用い, メッシュの大半が **trapped entanglement** である $M_x \approx M_e$ のホスト網目 (NL) と, メッシュが M_e よりも小さい ($M_x < M_e$) ホスト網目 (NS) を作製した。分子量分布の狭い非反応性 PDMS 鎖 (15 wt%) とプレカーサ PDMS 鎖の混合物の末端架橋反応を行い, ゲスト鎖がトラップされた PDMS ゲルを合成した。

Fig. 5 に異なる M_g のゲスト鎖を含む NL の動的ヤング率 (E') と損失正接 $\tan \delta$ の角周波数 (ω) 依存性を示す。NL のメッシュは **trapped entanglement** によって支配的に形成されており, 平衡弾性率から求めた M_x は $M_x = 1.1 M_e$ である。ゲスト鎖の緩和は $\tan \delta$ の周波数依存性に明瞭なピークとして現れ, ピークの周波数 (ω_{peak}) は M_g の増加とともに低周波数側にシフトしてい

Fig. 5. Frequency (ω) dependence of E' and $\tan \delta$ for the end-linked PDMS networks NL containing the guest linear PDMS with different molecular masses (M_g).

る。ゲスト鎖の緩和時間 τ_g を $\tau_g = \omega_{\text{peak}}^{-1}$ から評価し、 M_g 依存性を検討した (Fig. 6)。網目中のゲスト鎖の最長緩和時間 τ_L について、tube model は $\tau_L \sim M_g^3$ を予測し、鎖長揺らぎ (contour length fluctuation) を考慮した修正 tube model の予測は²²⁾

$$\tau_L = \frac{b^2 \zeta_0 M_g^3}{M_X M_0^2 \pi^2 kT} \left[1 - 1.3 \left(\frac{M_X}{M_g} \right)^{0.5} \right]^2 \quad (7)$$

b , M_0 , ζ_0 はモノマーの大きさ、モノマーユニットの分子量、モノマーの摩擦係数である。図からわかるように、 τ_g は τ_L の計算値にかなり近く、 M_g 依存性は式 (7) にほぼ従っている。NS ($M_X = 0.8M_c$) 中のゲスト鎖の τ_g の M_g 依存性も Fig. 6 に示す。 τ_g の M_g 依存性は tube model の予測とほぼ一致するが、同一の M_g の τ_g を NL と NS で比較すると NS では4桁ほども大きくなっている。式 (7) は M_X の減少に伴って τ_g が増加する挙動 (strangulation effect)²⁷⁾ を予測しているが、その効果は $1/M_X$ にすぎず観察されたレプテーションの著しい遅延を説明できない。 M_c よりも小さいメッシュの網目中では、レプテーションは “entropic barrier” と呼ばれる効果によって著しく遅くなるという理論的予測があるが²⁸⁾、遅延効果の定量的な予測はされておらず実験結果を説明できるかどうかは不明である。また、trapped entanglement で形成されている網目 (NL) と比べると、化学架橋点が主体の網目 (NS) では網目鎖の運動性が大きく低下するという報告もあり²⁹⁾、ホスト網目の運動性の低下がゲスト鎖のレプテーションに及ぼす効果も考慮すべきかもしれない。

4. 網目のトポロジー制御による高伸長性および高ダンピングゲルの創製

4.1 脱膨潤ゲルの高伸長特性³⁰⁻³³⁾

高伸長性はエラストマーの際立った特徴であるが、破断伸び (λ_{max}) が10倍を超えることはほとんどない。この経験的事実は、以下のように大まかに理解できる。重合度 N の一本のガウス鎖の λ_{max} の理論値は $N^{1/2}$ であり、一本鎖の場合は長い鎖ほ

どよく伸びる。しかし、長い鎖をメルト状態で架橋したゴムでは架橋時に trapped entanglement が多数形成されるので、 λ_{max} の理論値は $N^{1/2}$ ではなく $N_e^{1/2}$ (N_e は M_c に相当する重合度) になる。 N_e は高分子の種類によって異なるが、典型的な値を用いると $\lambda_{\text{max}} = 4 \sim 6$ となり、経験的事実と大きく違わない。

著者らは、30を超える λ_{max} を示すシリコンエラストマーを脱膨潤法によって作製した。³¹⁾ 脱膨潤の概念は Obukhov ら³⁴⁾ によって理論的に提唱され、この手法によれば高伸長性を発現するトポロジー的特徴をもつゲル網目が形成される。脱膨潤法は、長いプレカーサ鎖を低濃度の溶液中で末端架橋し、生成したゲルから溶媒を完全に除去する手法である。第一段階の低濃度での架橋は trapped entanglement の数を減らすのに有効であり、系の絡み合い点間距離は $N_c(\phi) = N_c(1)\phi^{-1}$ のように増加する (ϕ は高分子鎖の体積分率)。第二段階でゲルから溶媒を除去すると、ゲルの体積は小さくなり除去前に比べて ϕ 倍になる。ゲルの体積減少に伴う網目鎖の形態の縮みによって伸長前の網目鎖の両末端間距離 R_d が小さくなるので、鎖が伸びきるまでの伸びが大きくなる。簡単のために脱膨潤時にアフィン変形を仮定すると、 R_d は $R_d = R(\phi)\phi^{1/3}$ のように減少する。これら2つの効果を取り入れると、体積分率 ϕ の溶液から作製された脱膨潤ゲルの λ_{max} の理論値は、メルト架橋の場合よりも $\phi^{-5/6}$ 倍だけ向上する。溶液が数%の低濃度の場合、 λ_{max} の理論値は100に達する。

$M_w = 9.9 \times 10^4$ ($M_w / M_n = 1.2$) のプレカーサ PDMS 鎖の低濃度溶液 ($\phi = 0.1$) から作製した脱膨潤 PDMS ゲルの工学応力 (σ_e) - 伸び曲線を Fig. 7 に示す。比較のためにメルト架橋ゲル ($\phi = 1$) の結果も示す。図中の応力は各試料のヤング率 (E) で規格化されている。バルク架橋ゲルの λ_{max} が約2であるのに対し脱膨潤ゲルの λ_{max} は31に達しており、脱膨潤法が λ_{max} の向上に効果的であることがわかる。この脱膨潤 PDMS ゲルの $\lambda_{\text{max}} = 31$ は、過去のエラストマーの λ_{max} の報告値としては最高値と考えられている。³²⁾ 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を無視したランダムコイル鎖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それよりも著しく弱い。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であり、後述す

Fig. 6. Dependence of τ_g on M_g in the end-linked PDMS networks NL and NS.

Fig. 7. Engineering stress (σ_e) - elongation (λ) curves of the deswollen network prepared at $\phi = 0.1$ (solid line) and the network prepared in the melt ($\phi = 1$) (bold solid line). The dashed curve represents the prediction of classical rubber elasticity theory. The stress is reduced by initial Young's modulus (E).

るように脱膨潤時に形成される網目鎖の収縮した形態 (supercoilと呼ばれる) に起因している. また, E の ϕ 依存性も ϕ が低くなるほど (脱膨潤の程度が大きくなるほど) 古典ゴム弾性論の予測からの逸脱が大きくなり, supercoil の形成の影響が現れる.³⁰⁾ また, supercoil の形成の効果は脱膨潤ゲルの低温結晶化挙動にも見られる.³⁵⁾

Pincus の理論^{36,37)} によれば, フラクタル次元 D の一本鎖の大変形における σ_e の λ 依存性は

$$\sigma_e \sim \lambda^{1/(D-1)} \quad (8)$$

である. 高伸長性の脱膨潤ゲルは低濃度で架橋されており網目鎖の絡み合いは少なく網目鎖間の相互作用は小さいと考えられるので, 式(8)による実験データの解析を行った. D が既知であるランダムコイル鎖 ($D=2$) から成る低濃度のゲルの σ_e の λ 依存性を調べ, 式(8)の妥当性を検討した. 低濃度溶液 ($\phi=0.25$) から作製した架橋直後の PDMS ゲル (トルエンは PDMS の良溶媒であるが, $\phi \approx 10\phi^*$ であり排除体積効果は十分に遮蔽されている) の大変形領域での挙動は $\sigma_e \sim \lambda^{1.0}$ であり, 式(8)の $D=2$ の場合の予測とよく一致していた.³¹⁾

Fig. 8 に $\phi=0.15$ および $\phi=0.10$ で作製された脱膨潤 PDMS ゲルの規格化応力-伸びデータの両対数プロットを示す. 図の横軸の量には伸びそのものではなく, ゲルの非圧縮性による側方収縮効果 ($-\lambda^{-2}$) を考慮し ($\lambda-\lambda^{-2}$) を用いている. 大変形領域ではこの補正項は無視できるようになる ($\lambda-\lambda^{-2} \approx \lambda$). これらのゲル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, Fig. 8 の応力の伸び依存性は supercoil の網目鎖から成る脱膨潤ゲルの典型的なものと考えてよい. σ_e の λ 依存性は次の3領域に分けられる: $\sigma_e \sim (\lambda-\lambda^{-2})^{1.0}$ ($1 < \lambda < 1.6$) (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IIおよびIII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. 領域IIのデータに式(8)を用いると $D=3.2$ となり, 同領域はランダムコイル ($D=2$) よりも空間的に密なコンフォメーションの supercoil を解きほぐす過程に相当することが示唆される. すなわち, 脱膨潤ゲルの非常に弱い応力の伸び依存性は網目鎖の収縮した形態によるものである. また, 領域IIIは式(8)の $D=2$ の場合に相当し, supercoil からランダムコイルの網目鎖の力学応答へのクロスオーバーが見られる.

Fig. 8. The double logarithmic plots of reduced stress and $(\lambda-\lambda^{-2})$ for the highly extensible deswollen networks prepared at $\phi=0.15$ (○) and $\phi=0.10$ (●).

4.2 ペンダント鎖を多量に含むゲルのダンピング特性^{38,39)}

片末端のみに反応基を有するブレカーサ鎖と両末端に反応基を有するブレカーサ鎖の混合物を末端架橋すると, 片末端のみが網目につながった鎖 (ペンダント鎖) を多量に含む不規則構造の網目を作製することができる. また, 末端架橋法では反応後の未反応成分の量 (W_{sol}) から, 生成した網目中のペンダント鎖の割合を評価することができる. 著者らは, この不規則網目の動的粘弾性を調べ, ペンダント鎖が網目の粘弾性に及ぼす影響を検討した.³⁸⁾

二種の方法 (Scheme-A および B) を用いて, 不規則網目構造をもつ PDMS ゲルを作製した. Scheme-A は, 両末端反応性 PDMS (B-PDMS; $M_n=29,600$) と, 片末端反応性 PDMS (M-PDMS; $M_n=25,700$) の混合物を 3 官能性架橋剤メチルトリスジメチルシロキシシランで末端架橋する方法である. Scheme-B は, B-PDMS と 3 官能性架橋剤を非化学量論比 ($r \neq 1$) で反応させる方法である. r は B-PDMS のビニル基に対する架橋剤の Si-H 基のモル比であり, $r=1$ が化学量論比に相当する. B-PDMS が過

Fig. 9. Temperature dependence of $\tan\delta$ and E' for the irregular PDMS networks prepared via (a) Scheme-A and (b) Scheme-B. (a) The numeral X in the sample code A-X denotes the molar content of M-PDMS. (b) The numeral Y in the sample code B-Y stands for $r \times 100$.

剰($r < 1$)あるいは架橋剤が過剰($r > 1$)のとき、片末端が未反応のB-PDMSすなわちペンダント鎖が多く生じることになる。架橋反応終了後、未反応成分をゲル試料をトルエンで膨潤させることにより抽出した。未反応成分を抽出し、脱膨潤、乾燥させたゲル試料の動的粘弾性を調べた。

Fig. 9に、Scheme-Aを用いた試料(M-PDMS: 0, 20, 30, 40 mol%)およびScheme-Bを用いた試料($r = 0.7, 0.85, 1.0, 1.3, 1.8$)の周波数10 Hzにおける $\tan\delta$ と E' の温度依存性を示す。Scheme-Aの場合、 $\tan\delta$ はペンダント鎖となるM-PDMSの仕込み量とともに増加し、40 mol%の仕込み量ではM-PDMSを含まない場合に比べて約2~2.5倍程度大きくなる。Scheme-Bの場合、化学量論比($r = 1$)からずれるに従って $\tan\delta$ の値は大きくなる。 $r = 0.7$ の時に最も $\tan\delta$ が大きく0.3を超える値となり、 $r = 1$ の場合と比べて3~4倍大きくなった(用途にもよるが、 $\tan\delta > 0.2$ が制振ゴム材料の指標といわれている)。また、これらのゲルの $\tan\delta$ および E' は -30°C から 150°C という広い温度範囲にわたってほぼ一定であり、周波数依存性も小さい。既存の制振エラストマーの多くは、ガラス転移のエネルギー分散を利用しているため、弾性率や減衰性能の温度・周波数依存性が非常に大きく使用条件が限定されるという欠点がある。PDMSゲルは -30°C 以上ではゴム状態であり(結晶の融点は約 -40°C 、ガラス転移温度は約 -120°C)³⁵⁾、このゲルのダンピング特性は構造転移によるものではなく不規則網目構造の長時間緩和に起因している。不規則構造の長時間緩和を利用したダンピングは、弾性率や減衰性能の温度・周波数依存性が小さい制振エラストマーの作製法として有効かもしれない。また、高分子量の可塑剤を架橋ゴムへ導入し、可塑剤すなわちゲスト鎖

の粘弾性緩和(3.2項参照)を利用した制振エラストマーも存在するが、用途が封入系に限定される。網目自体の不規則構造の緩和を利用する場合、dry系として扱えるという特徴もある。

網目中のペンダント鎖の重量分率(W_{pen})は、末端架橋による網目形成の理論を用いて W_{sol} と反応条件(r および各一次高分子鎖の分子量)より評価される。^{3,40,41)} Fig. 10に各Schemeによって作製された試料の W_{pen} と $\tan\delta$ の関係を示す。両系ともに $\tan\delta$ は W_{pen} とよく相関しており、 $\tan\delta$ はペンダント鎖の量とともに増加することがわかる。最も大きな $\tan\delta$ を示す試料の W_{pen} は約0.8であり、網目中のほとんどの鎖がペンダント鎖に分類される(詳細は省くが、この場合でも弾性的に有効な鎖の分率($1 - W_{\text{pen}}$)はゲル化するすなわち無限大網目形成に必要な最小値は上回っている)。また、 $\tan\delta$ は W_{pen} の値に支配されており、Scheme-AとBのどちらの方法においても同様な不規則網目構造が形成されていることがわかる。

ここでは網目構造にペンダント鎖を多量に導入しているため、単一のペンダント鎖ではなくランダムな枝分かれを持つ巨大網目高分子の緩和挙動が現れている。 $\tan\delta$ の弱い温度・周波数依存性から、不規則網目構造の緩和時間は長く分布が非常に広いことがわかる。緩和機構の詳細の解明は複雑な網目構造のために容易ではないが、この緩和の特徴は枝分かれの形状の多様性および広いサイズ分布に起因していることは間違いない。

5. ゲルの相転移現象に関する研究⁴²⁻⁵¹⁾

本項にはブルーゲル転移の研究も含まれるが、ここでは液晶ゲルの相転移の研究について述べる。

ゲルの体積相転移現象は、わずかな環境(温度、溶媒組成など)の変化によって溶媒中のゲルの体積が大きく変化する現象である。著者らは、サーモトロピック性の側鎖型液晶ネットワーク(LCN)を合成し、その膨潤挙動を調べ、液晶相転移を駆動力とした体積相転移を発見した。Fig. 11に等方性(非液晶性)溶媒(ジブチルフタレート)中におけるポリドメインLCNの平衡膨潤度の温度依存性を示す。⁴⁴⁾ ゲルは等方(I)相で膨潤しているが、温度 T_{NI}^{G} でネマチック(N)相に転移すると体積が不連続的に大きく減少する。また、同図に低分子

Fig. 10. The content of pendant chains and $\tan\delta$ as a function of (a) M-PDMS content and (b) r .

Fig. 11. Degree of equilibrium swelling as a function of temperature for the polydomain nematic networks swollen in an isotropic or nematic solvent.

液晶溶媒中での結果も示す。⁴²⁾ 液晶溶媒の場合も、ゲルのI-N相転移に伴って不連続的な体積の減少が起きる。この場合のゲルのN相はLCNと液晶溶媒から成る単一N相である。さらに冷却するとゲルの体積は再び増加していき、ゲル外部の純液晶溶媒の転移温度 T_{NI}^S 付近ではI相の膨潤度と同程度までに回復する。ゲル外部の液晶溶媒のI-N転移では膨潤度変化に不連続性はみられず、N相の膨潤度は温度にほとんど依存しない。実験結果は平均場理論によって熱力学的に説明でき、LCNの膨潤挙動は系の構成分子の配向度によって支配されることがわかった。⁴³⁾ 架橋密度⁴⁵⁾やメソゲン含量⁴⁶⁾などの構造パラメータが体積相転移挙動に与える影響も明らかにした。さらに、液晶が巨視的な配向を有するモノドメイン液晶ゲルを作製し体積相転移挙動を調べた。モノドメイン系ではネマチック相で形状異方性が現れること、および相転移が連続的に起こることを明らかにし、ポリドメイン系の体積相転移挙動との差異を明らかにした。^{48,49)} また、液晶ゲルの体積相転移のダイナミクスでは、液晶相転移過程とゲルの拡散が結合することにより、通常の(非液晶性)ゲルの体積相転移ではみられない特徴的なダイナミクスが現れることがわかった。⁴⁷⁾

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、糺谷信三教授(京都大学化学研究所)、瀧川敏算教授(京都大学大学院工学研究科)から頂いた多数の貴重な御助言に厚く感謝いたします。また、ゲルの研究に取り組むきっかけを下さり御指導頂いた升田利史郎先生(京都大学名誉教授)に心から感謝いたします。本研究は、京都大学大学院工学研究科の大学院生の方々と共に行った研究であり、河村幸伸博士(現金沢大学)、横山景介氏(現日本精工(株))、新井裕子博士(現メルク(株))、三木孝之氏(現住友ゴム工業(株))に深く感謝いたします。

REFERENCES

- Gottlieb M, Macosko CW, Benjamin GS, Meyers KO, Merrill EW, *Macromolecules*, **14**, 1039 (1981).
- Mark JE, *Adv Polym Sci*, **44**, 1 (1982).
- Patel SK, Malone C, Cohen C, Gillmor JR, Colby RH, *Macromolecules*, **25**, 5241 (1992).
- Kawamura T, Urayama K, Kohjiya S, *Macromolecules*, **34**, 8252 (2001).
- Urayama K, Kawamura T, Kohjiya S, *Macromolecules*, **34**, 8261 (2001).
- Kawamura T, Urayama K, Kohjiya S, *J Polym Sci, Part B, Polym Phys*, **40**, 2780 (2003).
- Urayama K, Kawamura T, Kohjiya S, *J Chem Phys*, **118**, 5658 (2002).
- Kawamura T, Urayama K, Kohjiya S, *Nihon Reorji Gakkaishi*, **31**, 213 (2003).
- Treloar LRG, *"The Physics of Rubber Elasticity"*, Oxford University Press, Oxford, 1975.
- Kawabata S, *Nihon Reorji Gakkaishi*, **12**, 69 (1984).
- Fukahori Y, Seki W, *Polymer*, **33**, 502 (1992).
- Urayama K, Kohjiya S, *J Chem Phys*, **104**, 3352 (1996).
- Urayama K, Kawamura T, Kohjiya S, *J Chem Phys*, **105**, 4833 (1996).
- Rivlin RS, Saunders DW, *Philos Trans R Soc*, **A243**, 251 (1951).
- Gaylord RJ, Douglas JF, *Polym Bull*, **23**, 529 (1990).
- Rubinstein M, Panyukov S, *Macromolecules*, **30**, 8036 (1997).
- Edwards SF, Vilgis TA, *Polymer*, **27**, 483 (1986).
- Kloczkowski A, Mark JE, Erman B, *Macromolecules*, **28**, 5089 (1995).
- Kaliske M, Heinrich G, *Rubber Chem Technol*, **72**, 602 (1999).
- Vilgis TA, Erman B, *Macromolecules*, **26**, 6657 (1993).
- Urayama K, Yokoyama K, Kohjiya S, *Macromolecules*, **34**, 4513 (2001).
- Doi M, Edwards SF, *"The Theory of Polymer Dynamics"*, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- Kramer O, Greco R, Neira RA, Ferry JD, *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, **12**, 2361 (1974).
- Grannik S, Pedersen S, Nelb GW, Ferry JD, *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, **19**, 1745 (1981).
- Poh B, Adachi K, Kotaka T, *Macromolecules*, **20**, 2569 (1987).
- Ndoni S, Vorup A, Kramer O, *Macromolecules*, **31**, 3353 (1998).
- de Gennes PG, *Macromolecules*, **19**, 1245 (1986).
- Muthukumar M, Baumgartner A, *Macromolecules*, **22**, 1941 (1989).
- Callaghan PT, Samulski ET, *Macromolecules*, **33**, 3795 (2000).
- Urayama K, Kohjiya S, *Polymer*, **38**, 955 (1997).
- Urayama K, Kohjiya S, *Eur Phys J B*, **2**, 75 (1998).
- Urayama K, *Kobunshi*, **47**, 572 (1998).
- Urayama K, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **74**, 347 (2001).
- Obukhov SP, Rubinstein M, Colby RH, *Macromolecules*, **27**, 3191 (1994).
- Urayama K, Yokoyama K, Kohjiya S, *Polymer*, **41**, 3273 (2000).
- Pincus P, *Macromolecules*, **9**, 386 (1976).
- de Gennes PG, *"Scaling Concepts in Polymer Physics"*, Cornell Univ. Press, 1979.
- Urayama K, Miki T, Takigawa T, Kohjiya S, *Chem Mat*, **16**, 173 (2004).
- Urayama K, Takigawa T, Kohjiya S, *Settyaku*, **47**, 374 (2003).
- Miller DR, Macosko CW, *Macromolecules*, **9**, 206 (1976).
- Bibbó M, Vallés EM, *Macromolecules*, **17**, 360 (1984).
- Urayama K, Okuno Y, Kawamura T, Kohjiya S, *Macromolecules*, **35**, 4567 (2002).
- Urayama K, Okuno Y, Nakao T, Kohjiya S, *J Chem Phys*, **118**, 2903 (2003).
- Urayama K, Okuno Y, Kohjiya S, *Macromolecules*, **36**, 6229 (2003).
- Okuno Y, Urayama K, Kohjiya S, *J Chem Phys*, **118**, 9854 (2003).

- 46) Arai YO, Urayama K, Kohjiya S, *Polymer*, **45**, 5127 (2004).
- 47) Urayama K, Arai YO, Takigawa T, *Macromolecules*, **37**, 6161 (2004).
- 48) Urayama K, Arai YO, Takigawa T, *Macromolecules*, **38**, 3469 (2005).
- 49) Urayama K, Arai YO, Takigawa T, *Macromolecules*, **38**, 5721 (2005).
- 50) Urayama K, Takigawa T, *Kobunshi*, **54**, 470 (2005).
- 51) Urayama K, Arai YO, Takigawa T, *Ekiyo*, **9**, 168 (2005).