

# 環動ゲルにおける力学緩和とスライディング弾性

(東京大学大学院新領域創成科学研究科) 加藤 和明・伊藤 耕三

**【はじめに】** ゴム弾性は架橋高分子に最も特徴的な力学特性の一つであり、架橋点が共有結合で固定されているか、非共有結合により解離しうるかには依存せず、絡み合い高分子に至るまで、その弾性率は部分鎖の数密度に正比例する。一方で、高分子鎖に沿ってスライドする架橋点“slip-link”の概念は論議を呼び、弾性率に関する様々な理論モデルやシミュレーションによる予測が行われてきた<sup>1</sup>。2001年に初めてこの概念が“環動ゲル”<sup>2</sup>という形で材料化されたのをきっかけに、様々な実験から既存のネットワークポリマーにはない異常性がいくつか見つかっているものの、環動ゲルがゴム弾性とは異なる弾性を示す実験的な証拠はこれまでなかった。そこで我々は、新奇なポリマー骨格を有する一連の環動ゲルを合成し、その系統的な粘弾性測定の結果をもとに、架橋点での鎖のスライドに起因すると考えられる力学緩和と、環動ゲル特有の弾性であるスライディング弾性について報告する。

**【結果と考察】** 環動ゲルはポリブタジエン(1,2-付加率 21%)を骨格に有するポリロタキサンを<sup>3</sup>、DMSO 中で環状分子であるシクロデキストリン(CD)を分子間架橋することによって得、反応停止と洗浄後に DMSO 中で平衡膨潤に達したゲルについて線形圧縮粘弾性測定を行った。その結果、弾性率が二桁程度変化する力学緩和が観測されるとともに、短時間側と長時間側にそれぞれ異なる弾性率を示す平坦領域が観測された。ここで、それぞれの平坦領域をゴム平坦領域と仮定して架橋点間分子量  $M_x$  を求めたところ、短時間側の平坦領域がゴム平坦領域と同定された。したがって、長時間側の平坦域はゴム弾性ではない別の弾性であると考えた。一方、架橋剤濃度の増加とともに緩和時間が短くなっている。緩和時間  $\tau_s$  と  $M_x$  の関係プロットしたところ、緩和時間が  $M_x$  の三乗に比例していることがわかった。三乗の依存性は絡み合い高分子のレプテーションと類似しているが、絡み合いの場合には、緩和時間は  $M_x$  ではなく分子量  $M$  の三乗に比例する。環動ゲルは絡み合い高分子とは違って、高分子鎖のマクロな拡散(流動)は起こらないが、架橋点での鎖のスライドにより局所的な部分鎖の拡散は可能であると考えられる。もしこの局所的な拡散が、高分子鎖全体の配向異方性を消すのに十分であれば、緩和時間は  $M$  ではなく、むしろ  $M_x$  に依存するはずである。 $t=0$  で印加したひずみは鎖の配向異方性を生じさせ、 $t < \tau_s$  ではゴム弾性を示す。 $t \approx \tau_s$  になると鎖の局所的な拡散(=スライド)により鎖の配向異方性が失われていくが、それに伴って未架橋の CD の分布が不均一になる。スライドによって鎖は拡散できても、架橋点間の未架橋 CD の数は変化しないためである。鎖のエントロピーによるゴム弾性がスライドによって緩和するとともに、CD の配置エントロピーによる弾性が発生し、それが長時間側の平坦域の原因と考えている。

## 【参考文献】

- (1) R. C. Ball, M. Doi, S. F. Edward and M. Warner, *Polymer*, 1981, **22**, 1010. P. G. de Gennes, *Physica A*, 1999, **271**, 231. T. Koga and F. Tanaka, *Eur. Phys. J. E*, 2005, **17**, 225.
- (2) Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 485
- (3) K. Kato, H. Komatsu and K. Ito, *Macromolecules*, 2010, **43**, 8799.