

高分子材料の新しいエントロピー弾性

(東京大学大学院新領域創成科学研究科) 伊藤 耕三

e-mail kohzo@k.u-tokyo.ac.jp

電話・FAX 04-7136-3756

1. はじめに

超分子化学の中でも特に、幾何学的に拘束された分子から構成されているトポロジカル超分子は最近大きな注目を集めている。その典型的な例が、線状高分子が多数の環状分子を貫き、さらに環状分子が抜けないように大きな分子で高分子の両末端を留めたポリロタキサン構造である。1990年ころに Harada ら¹⁾は、 α -cyclodextrin (CD) と polyethylene glycol (PEG) を水溶液中で混合したところ自己組織的に多数の α -CD と PEG が包接錯体を形成することを初めて発見し、さらにその両末端を大きな分子で封止したポリロタキサンの合成に成功した。

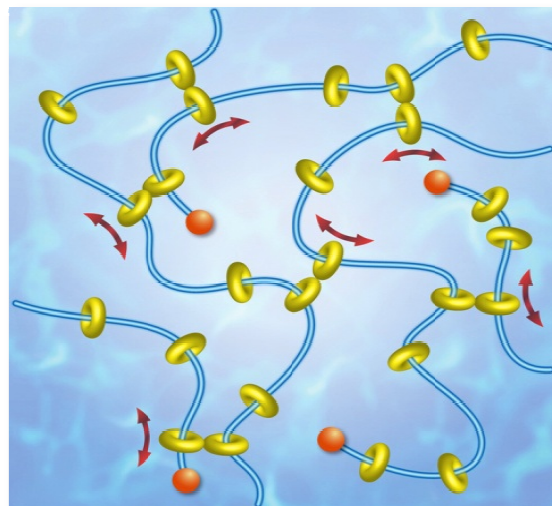


図1 環動高分子材料の模式図。

我々は、2000年ころにポリロタキサン構造を利用して、従来とは全く異なる架橋高分子材料を合成した²⁾。具体的には図1のように、高分子量のPEGを用いて α -CDがすかさずに入ったポリロタキサンを合成し、次に異なるポリロタキサン上の α -CDを化学的に架橋することで、8の字状の架橋点が自由に動く高分子材料を初めて作成し、これを環動高分子材料 (Slide-Ring Materials) と名付けた。このような架橋点が自由に動く高分子材料は、1999年に de Gennes³⁾が sliding gel と名づけて理論的に考察した例があるのみで概念としても新しく、日米中欧で物質に限定されない基本特許が成立済みである。1839年にグッドイヤーによる化学架橋の発見以来、架橋高分子材料については、架橋点が固定していることを前提としてこれまでに実験・理論の両面で膨大な研究が行なわれてきたが、2000年になって架橋点が自由に動く材料が初めて登場し、架橋高分子材料に関するこれまでの常識が次々と塗り替えられつつある。本講演では、以上のような背景を踏まえ、環動高分子材料についての特に最近の研究例を紹介する。

2. 環動高分子材料の調製と応用

環動高分子材料の原料としては、軸分子に PEG、環状分子に α -CD、キャッピング分子としてアダマンタンを用いたポリロタキサンが、現在のところ収率などの点で最も優れており、量産化が進んでいる。環動高分子材料の特性を発揮させるためには CD 環が長い距離を動ける方がよいので、軸分子はなるべく長く、また包接する CD の数は比較的少ない方が好ましい。一例として分子量 35000 程度の PEG を軸とし、90～100 個の CD を包接した試料⁴⁾などがよく用いられるが、他にも様々な合成例が報告されている。また、ポリロタキサン中の CD の数の制御もある程度可能であり、ポリロタキサンおよび環動高分子材料の構造や物性は、CD の包接率によって大きく変化することが分かっている。

このようにして得られた PEG/CD のポリロタキサンは CD 間の強い分子内・分子間水素結合のため、水や大半の有機溶媒には溶解しない。ポリロタキサンの良溶媒としてはこれまでに、DMSO、NaOH 水溶液、Li 塩を含む DMAc や DMF、環状アミノキシド、 $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 水溶液、イオン液体などの特殊な溶媒が報告されている⁵⁾。このポリロタキサンの溶解性の問題は、CD の修飾によって劇的に改善され、ポリロタキサン誘導体では水やアセトン、トルエン、クロロホルム、酢酸ブチルなどへの溶解も可能である（難溶性であるセルロースが修飾によって有機溶媒や水に可溶になるのと同様）。ポリロタキサンの架橋には、未修飾の場合には水酸基どうしの架橋剤、誘導体の場合にはそれ以外の架橋剤やあるいは光なども利用できる。一方、環動高分子材料の軸高分子としては、PEG 以外の様々な高分子が利用可能である。実際に我々は、軸高分子にポリシロキサンあるいはポリブタジエンと γ -CD を用いた環動高分子材料や、PEG と PPG のブロックコポリマーと β -CD を用いた環動高分子材料の合成に成功している⁶⁾。

低包接率のポリロタキサンでは、CD は軸分子にそって移動したり軸分子の周りを回転したりできると考えられている。このような性質を特に環動性と呼んでいる。環動高分子材料は CD の環動性により架橋点が自由に動くために、従来の架橋点が固定されたエラストマーやゲルとは大きく異なる特性を示す。たとえば、環動ゲルは乾燥重量に対し最大 24000 倍の膨潤率（純水膨潤時）、元長に対して 24 倍の伸長率を示す。またゲルとして 80～90% の溶媒（水）を含みながらゴムのように伸び縮みする、いわゆるエラストマー様の引張り特性を示す。さらに、血管や皮膚などの生体組織と同様の J 字型の応力伸長特性を示すことから、生体代替材料としての応用が期待されている⁷⁾。

3. スライディング弾性

もし架橋点が本当に自由に動き、高分子が架橋点を十分に速く通り抜けることができる、外力がかかっても高分子の形態は常に等方的になってしまうので、いわゆる高分子の形態変化に基づくエントロピー弾性が発生しないことになる。実際に、環動高分子材料のヤング率は架橋密度に比例せず、通常の架橋が固定された高分子材料いわゆるゴムに比べてはるかに小さいことが知られている。それでは、環動高分子材料のヤング率は何によって決まっているのであろうか。

図2は、環動高分子を横に伸長したときの模式図である。高分子が環状架橋点を自由に通り抜けることができるのに対して、架橋点間に存在する架橋されていない環状分子は架橋点を通り抜けることができない。

その結果、自由な環状分子の分布が不均一になってエントロピーが減少する。これが、環動高分子における新たなエントロピー弾性を生み出すことになる。これを、従来の高分子の形態エントロピーの減少に基づくエントロピー弾性、すなわちゴム弾性と区別してスライディング弾性と呼んでいる。

最近の中性子スピンエコーの測定結果によれば、自由な環状分子のスライディング運動（スライディングモード）は、高分子セグメントのミクロブラウン運動に比べ一般に遅いことが分かっている。すると、環動高分子材料のダイナミクスは図3のようになることが予想される。

すなわち、低温・高周波では高分子のミクロブラウン運動と環状分子のスライディング運動はともに凍結しており、ガラス状態を示す。温度の上昇あるいは周波数の低下に伴い、先に動き出すのは高分子のミクロブラウン運動であり、ガラス転移を経ていわゆるゴム弾性が現れる（ゴム状態）。このとき環状分子のスライディング運動はまだ凍結したままであり、高分子は架橋点をすり抜けることができない。すなわち、通常のゴムや化学ゲルと同様に、架橋点は固定された状態にある。さらに温度が上がるか周波数が下がると、今度は環状分子が動き出すとともに、高分子が架橋点を自由にすりぬけるようになり、ゴム弾性が消失して、スライディング運動によるスライディング弾性が現れる（スライディング状

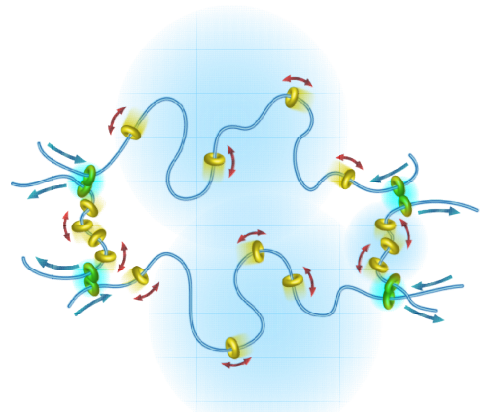


図2

一軸伸長された環動高分子材料。

態)。このようにゴム弾性からスライディング弾性に変化することを、スライディング転移と呼ぶことにする。スライディング転移やスライディング状態の存在は、環動高分子材料の最も重要な特徴であると考えている。

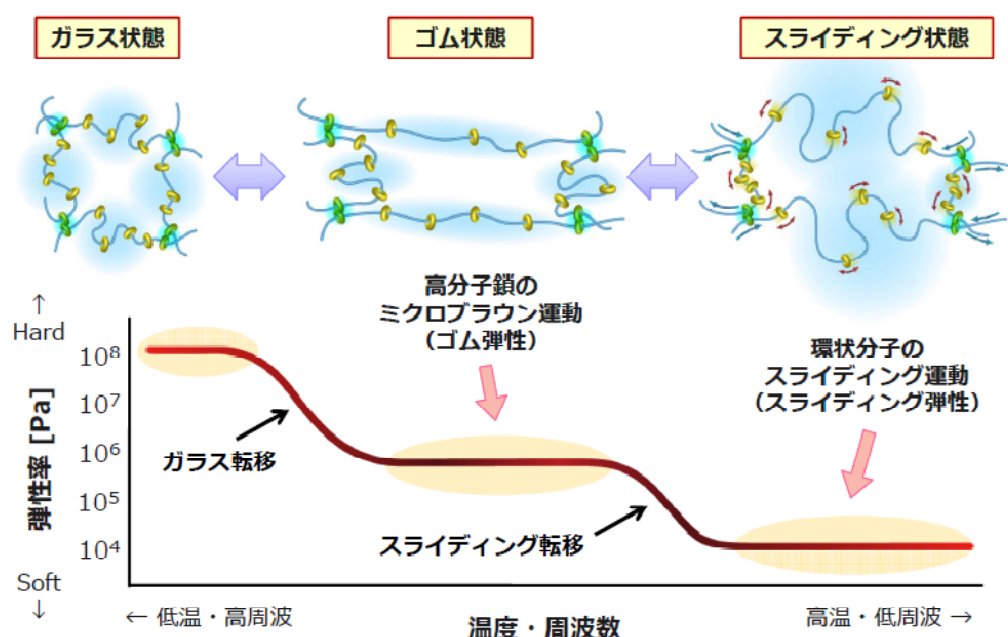


図3 環動高分子材料のダイナミクス。

最近我々は、実際にいくつかの軸高分子の異なる環動高分子材料でスライディング転移の観測に成功している。また、簡単な理論モデルに基づいてスライディング弾性を計算して求めたところ、弾性率は、環状分子の包接率に比例するとともに、架橋密度の $1/3$ 乗に比例するという結果が得られた。もし包接率が高く、スライディング弾性がゴム弾性より大きい場合には、スライディング領域にあったとしても通常のゴムと同様に高分子の形態が変形し、スライディング弾性は見えなくなるはずである。実際に、そのような実験結果も得られている。

4. 環動エラストマーの物性

ポリロタキサンにポリカブロラクトンなどをグラフトし、他の高分子をブレンドして架橋すると、ゴムのような無溶媒の材料すなわちエラストマーを作成することができる⁷⁾。このような方法で作成した環動エラストマーの諸物性を以下に示す。以下の測定結果はすべて、アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社から提供されたものである。

表1 環動エラストマー（SeRM エラストマー）の諸物性

概要	項目		S1000	M1000	条件	参考JIS No.
基本	外観		透明	透明		
	比重		1.15	1.14		K 6268
	臭い		無臭	無臭		
	推奨使用温度範囲		-20～100℃	-20～120℃		
機械的強度	硬さ		0	30	デュロメータE	K 6253
	引張強度 (MPa)		0.5	0.97		K 6251
	伸び特性 (%)		305	197		K 6251
	圧縮永久歪 (%)		0.7	0.5	70℃ 24時間	K 6262
	圧縮応力 (kPa)	10%	3.5	87	室温	K 7312
		20%	8.4	200		
	圧縮弾性率 (kPa)	10%	37	870	室温	K 6254
		20%	44	990		
	引張応力緩和性 (%)		未試験	3.2	40℃ 72時間	K 6263
耐薬品性	質量変化率 (%)	トルエン	×	×	浸漬試験 23℃ 24時間 168時間	K 6258
		アセトン	×	×		
		メタノール	○	○		
		蒸留水	◎ (白濁)	◎ (白濁)		
		イノクタン	◎	◎		
		流動パラフィン	◎	◎		
		HCl(10%)	○ ×	◎ ○		
		NaOH(10%)	△ ×	△ ×		
耐久特性	低温弾性 回復試験	TR10	-22℃	-38℃	S1000は幅6mm長さ50mmの 短冊状試料にて測定	K 6261
		TR50	-13℃	-23℃		
光学特性	全光線透過率 (%)		90	92	550nm 室温	K 7105
	屈折率		1.48	1.48	589nm 26℃	K 7142
その他	比熱 (J/gK)		2.04	2.04	27℃	K 7123

まず表1からわかるように、一般に環動エラストマーは、弾性率（ゴム硬度）と圧縮永久歪がともに小さいという特徴がある。また図4に、環動エラストマーの $\tan\delta$ の周波数依存性を示す。環動エラストマーでは、振動の吸収を非常に広い周波数帯域にわたって大きくすることが可能であり、実に5桁以上にわたり1以上の $\tan\delta$ が実現できる。これは、振動と音響を1つの材料で同時に吸収で

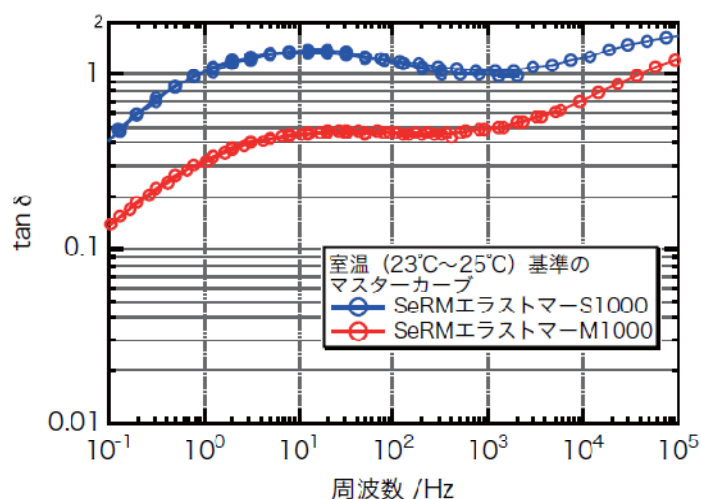


図4 環動エラストマーの透明性。
 $\tan\delta$ の周波数依存性。

きることを意味しており、振動吸収材料としての応用が注目を集め始めている。その他に環動エラストマーは、図5のようにきわめて高い透明性を示す。これは、環動エラストマーのきわめて高い均一性を示している。環動エラストマーが、きわめて低い永久歪や透明性を示すのは、環状分子や軸高分子のスライディング運動が常に材料の均一性を保つためであると解釈している。



図5
環動エラストマーの透明性。

一方環動エラストマーは、図5のように無機フィラーを大量に分散しても、ゴムのように弾性率やヒステリシスが著しく大きくならないという特徴も示す。したがって、無機フィラーの分散剤として有効であり、高熱伝導性、高導電性あるいは高誘電性エラストマーへの応用が期待されている。たとえば、高誘電性環動エラストマーを用いた軽量・高出力・低電圧駆動の誘電アクチュエータの開発が進んでいる。さらに、環動エラストマーは塗膜として用いると、顕著な耐傷特性や耐剥がれ性を示す。自動車、携帯電話、コンピュータなどのコーティングへの応用が盛んに検討されており、携帯電話ではすでに実用化もされている。

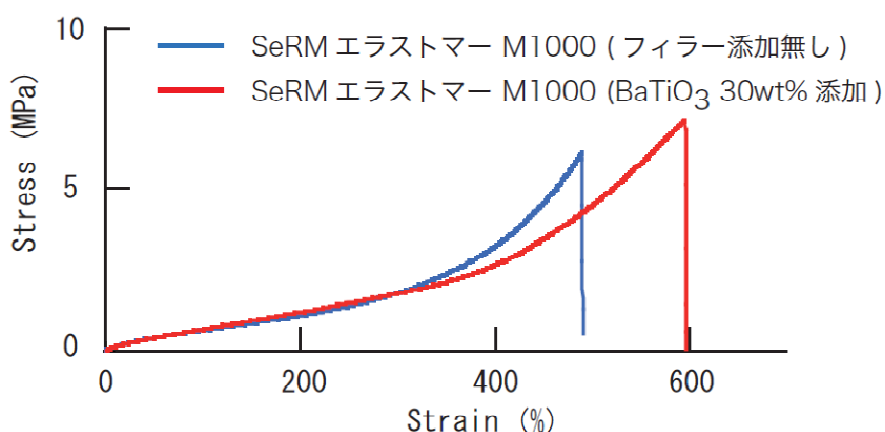


図6 環動エラストマーの応力伸張曲線。
微粒子を分散しても応力伸張曲線がほとんど影響を受けない。

5. 環動ゲルの伸張誘起膨潤と溶媒透過特性

化学ゲルを溶媒中で一軸伸長すると、高分子の形態に異方性が生じてエントロピーが減少するため、異方性を緩和するために伸長と垂直方向にゲルが膨潤する。これを伸長誘起膨潤特性と呼んでいる。ゲルの膨潤特性を記述するFlory-Rhenerモデルによれば、伸長誘起

膨潤におけるポアソン比は伸長率にほとんど依存せずに一定になる。これは、実験結果ときわめてよく一致しており、Flory-Rhener理論の妥当性を見事に示している。しかし、環動ゲルの伸長誘起膨潤におけるポアソン比は、特に低伸長領域で伸長率に強く依存し、Flory-Rhener理論から大きく外れる結果となっている⁸⁾。これは、架橋点が動いていることによって定性的に説明することが可能であり、架橋点が実際に動いていることをマクロに示した実験結果になっている。

また、環動ゲルの圧力下における溶媒透過特性を測定したところ、著しい非線形特性が観測された。通常の化学ゲルでは、溶媒の透過速度は圧力に比例するのに対して、環動ゲルではオンオフ特性が見られ、しかもその閾値が架橋密度によって大きく変化している。このようなオンオフ特性がゲルの溶媒透過特性で発見されたのは、世界で初めてである。これは、特に低静水圧領域で溶媒の透過が

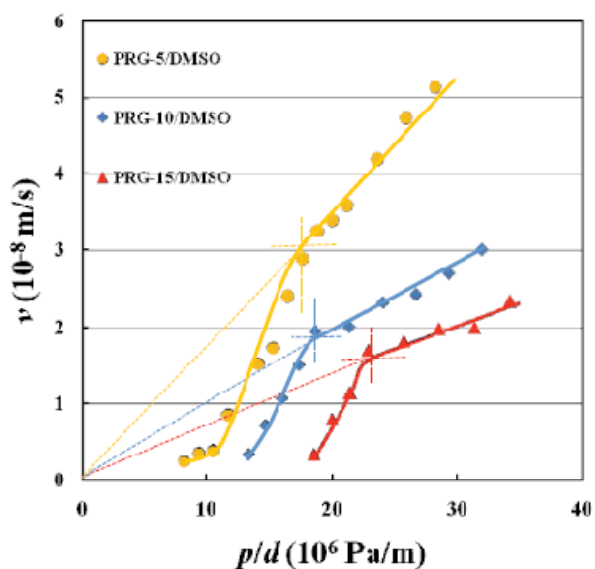


図7 環動ゲル膜の溶媒透過特性。

著しく妨げられているということが異常である。通常のゲル膜は架橋に不均一性があり、架橋密度の低い部分を常に溶媒が透過することで溶媒透過特性が線形になっている。これに対し、低静水圧下の環動ゲルでは、前述したような環状分子や軸高分子のスライディング運動が常に材料の均一性を保とうとするために、溶媒の透過性が著しく妨げられている。

ところが圧力がある閾値を超えると、やはり環状分子や軸高分子のスライディング運動によって均一系から不均一系に転移が起こり、通常ゲル膜と同じ特性に変化したと解釈している（図8）。

すなわち本実験結果は、環動エラストマーが示すきわめて高い透

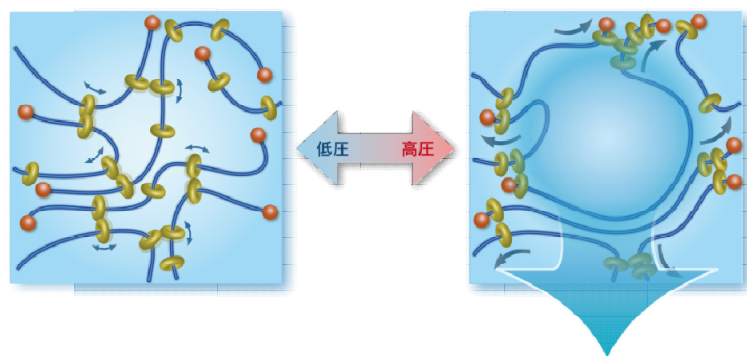


図8 環動ゲル膜の静水圧による均一・不均一転移。

明性や低い永久歪とも密接に関係している。以上のように環動高分子は、従来の架橋高分子材料と本質的に異なる特性を示すことが明らかになった。

参考文献 1) A. Harada et al., *Nature*, **356**, 325 (1992). 2) Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2001). 3) P. G. de Gennes, *Physica A*, **271**, 231 (1999). 4) J. Araki et al., *Macromolecules*, **38**, 7524 (2005). 5) J. Araki and K. Ito, *Soft Matter*, **3(12)**, 1456 (2007). 6) K. Kato et al., *Macromolecules*, **43**, 8799 (2010). 7) J. Araki et al., *Soft Matter*, **4**, 245 (2008). 8) N. Murata et al., *Macromolecules*, **42 (21)**, 8485 (2009).